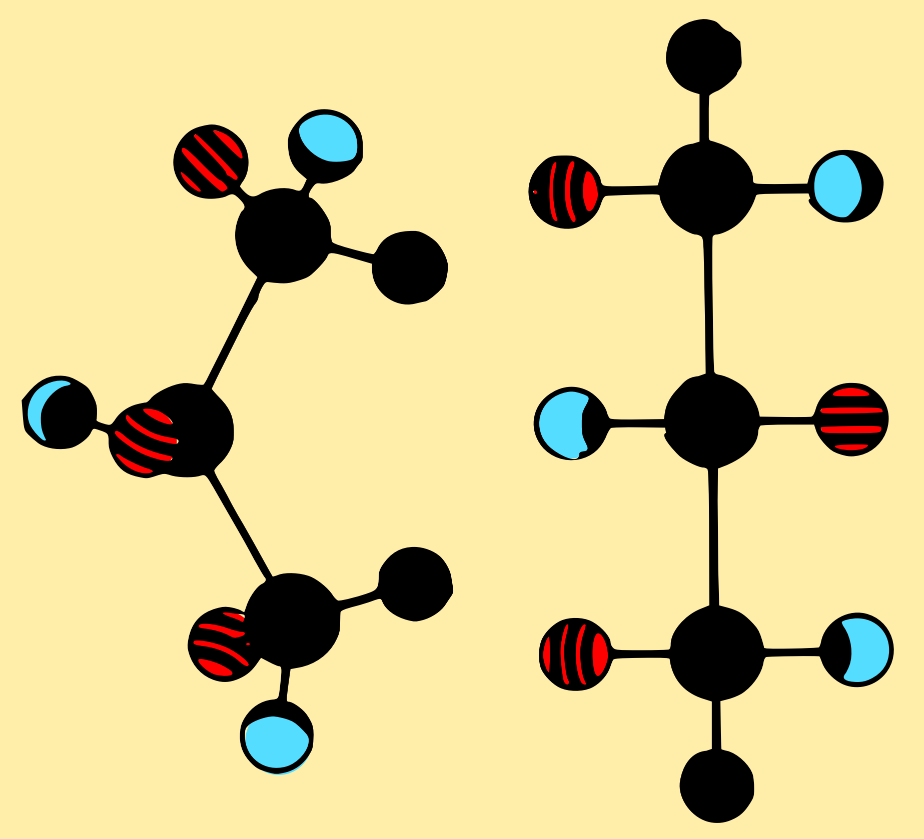
B. Pavlov, A. Terentiev

CHIMIE ORGANIQUE



Éditions Mir Moscou

Б. А. ПАВЛОВ и А. П. ТЕРЕНТЬЕВ

КУРС ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА • ЛЕНИНГРАД

B. PAVLOV et A. TÉRENTIEV

CHIMIE ORGANIQUE

2-e édition

ÉDITIONS MIR • MOSCOU

Traduit du russe par E. AUTHIER

Table des matières

Introduction 15

I. Chimie organique

1. But et caractères généraux de la chimie organique 15
2. La chimie organique et l'industrie de la synthèse organique 18

II. Traitements des corps organiques

3. Extraction et purification des corps organiques 20
4. Détermination des constantes physiques 24
5. Composition des corps organiques. Analyse qualitative . . 26
6. Analyse quantitative 29
7. Etablissement d'une formule la plus simple 30
8. Détermination de la masse moléculaire 31

III. Théorie de la structure chimique

9. Théorie des radicaux et théorie des types 32
10. Théorie de la structure chimique 36
11. Classification des composés organiques 40

PREMIÈRE PARTIE

COMPOSÉS A CHAÎNE OUVERTE (ALIPHATIQUES OU ACYCLIQUES)

Ch. I — Hydrocarbures

Hydrocarbures saturés. Alcanes C_nH_{2n+2}. 45
12. Série homologue des alcanes 45
13. Radicaux hydrocarbures (alcoyles) 46
14. Structure des alcanes 47
15. Etat naturel et préparation des alcanes 50
16. Propriétés physiques des alcanes 51
17. Propriétés chimiques des alcanes 53
18. Méthane 56
19. Caractères généraux des réactions de substitution 57
20. Nomenclature de Genève des composés organiques 58
21. Schémas de structure électronique des composés organiques 60
22. Moments dipolaires 61

Pétroles et gaz naturels 64
23. Composition et état naturel du pétrole 64
24. Origine du pétrole 64
25. Produits de raffinage du pétrole et leurs applications . . . 65
26. Carburant liquide artificiel 67
27. Gaz naturels. Asphaltes 68

Hydrocarbures non saturés 69

Hydrocarbures à double liaison. Alcènes C_nH_{2n} 69
28. Double liaison 69
29. Nomenclature des alcènes (oléfines) 71
30. Procédés de préparation et structure des alcènes 73
31. Propriétés physiques et chimiques des alcènes (oléfines) . . 75
32. Indice de réfraction. Réfraction molaire 81
33. Ethylène (éthène) 84

34. Isobutylène (isobutène) 86
Hydrocarbures à triple liaison. Alcynes C_nH_{2n-2} 87
35. Structure et préparation des hydrocarbures acétyléniques (alcynes) 87
36. Propriétés des hydrocarbures acétyléniques (alcynes) . . . 88
37. Acétylène (éthyne) 89
Hydrocarbures à deux doubles liaisons ou alcadiènes C_nH_{2n-2}. Caoutchouc 91
38. Structure et propriétés des hydrocarbures à deux doubles liaisons (alcadiènes) 91
39. Caoutchouc et ses propriétés 94
40. Structure et synthèse du caoutchouc 95

Ch. II — Dérivés halogénés des hydrocarbures
41. Halogénures d'alcoyle (halogéno-alcanes) 101
42. Propriétés des halogénures d'alcoyle (halogéno-alcanes) 103
43. Dérivés dihalogénés des hydrocarbures saturés 106
44. Dérivés polyhalogénés des hydrocarbures saturés 107
45. Dérivés fluorés des alcanes 108
46. Dérivés halogénés des hydrocarbures non saturés (halogéno-alcènes) 108
47. Composés macromoléculaires. Matières plastiques 110

Ch. III — Composés organoélémentaires
48. Définition et importance des composés organoélémentaires 114
49. Composés organozinciques 116
50. Composés organomagnésiens 117
51. Composés organoaluminiques 117
52. Composés organosiliciques 118
53. Composés organophosphorés et organoarséniés 120

Ch. IV — Alcools et leurs dérivés
Monoalcools saturés. Alcanols C_nH_{2n+1}—OH 124
54. Structure des alcools 124
55. Homologie et isomérie des alcools 125
56. Procédés de préparation des monoalcools 127
57. Propriétés physiques 129
58. Propriétés chimiques 131
59. Alcool méthylique (méthanol) 136
60. Alcool éthylique (éthanol) 139
61. Alcools propyliques, butyliques et amyliques 141
62. Activité optique des composés organiques 143
63. Théorie de la stéréochimie 147
64. Structure électronique des liaisons ordinaires (liaison δ) 152
Alcools non saturés. Alcénols C_nH_{2n-1}—OH 155
65. Alcool allylique (propénol) 155
66. Plastiques à base de polymères d'alcool vinylique et de ses dérivés 156
Polyalcools (polyols). Dialcools (diols ou glycols) 157
67. Structure, isomérie et nomenclature des diols (glycols) 157
68. Propriétés physiques et chimiques des diols (glycols) . . 158
Trialcools (triols ou glycérols) 160
69. Glycérol (glycérine, propanetriol) 161
70. Polyalcools supérieurs 161
Esters d'acides minéraux 162
71. Préparation et propriétés des esters d'acides minéraux . . 162

72. Nitroglycérine 164
73. Esters de l'acide orthosilicique 165
Ethers 166
74. Structure et procédés de préparation des éthers 166
75. Propriétés des éthers 167
76. Ether éthylique 168
77. Composés peroxydés organiques 168

Ch. V — Mercaptans, acides sulfoniques, thioéthers
78. Mercaptans (thiols ou thioalcools) 170
79. Acides sulfoniques 171
80. Thioéthers 171

Ch. VI — Aldéhydes (alcanals) et cétones (alcanones) $C_nH_{2n}O$
81. Structure, isomérie et nomenclature 173
82. Préparation et propriétés des aldéhydes 175
83. Préparation et propriétés des cétones 177
Réactions des aldéhydes et cétones 177
84. Réactions d'addition 178
85. Réactions de substitution 181
86. Oxydation des aldéhydes et des cétones 183
87. Réactions avec participation de l'hydrogène en position α du groupe carbonyle 186
88. Comparaison des propriétés des aldéhydes et des cétones 188
Quelques aldéhydes et cétones 190
89. Aldéhyde formique (méthanal ou formaldéhyde) 190
90. Aldéhyde acétique (éthanal ou acétaldéhyde) 192
91. Chloral (2,2,2-trichloréthanal) 194
92. Acroléine (propénal ou aldéhyde acritique) 195
93. Citral (géraniol) 196
94. Acétone (propanonol ou diméthylcétone) 197
95. Dialdéhydes (diales) et dicétones (diones) 200
96. Complexes chélatés 202

Ch. VII — Acides carboxyliques et leurs dérivés
Monoacides saturés (acides gras, alcanoïques) $C_nH_{2n+1}COOH$ . . . 204
97. Structure et préparation des acides carboxyliques 204
98. Isomérie et nomenclature des monoacides saturés . . . 206
99. Propriétés physiques des monoacides saturés 207
100. Propriétés chimiques des monoacides saturés 210
101. Acide formique (méthanoïque) 213
102. Acide acétique (éthanoïque) 214
103. Acide propionique (propanoïque) 216
104. Acide butyrique 216
105. Acides palmitique et stéarique 217
106. Savons et détersifs 217
Monoacides non saturés $C_nH_{2n-1}COOH$ 220
107. Série homologue des monoacides non saturés 220
108. Acides acrylique, méthacrylique et crotonique 220
109. Isomérie *cis-trans* 222
110. Théorie des tensions 225
111. Structure électronique de la double liaison (liaison π) 226
112. Doubles liaisons conjuguées 229
113. Acides oléique, linoléique et linolénique 231
114. Matières synthétiques à base de polymères de dérivés des acides acrylique et méthacrylique 332

Esters d'acides carboxyliques 233
115. Structure et procédés de préparation des esters 233
116. Estérification 234
117. Propriétés des esters 236
118. Quelques esters d'acides carboxyliques 238
119. Cires 239
120. Graisses 239
121. Hydrolyse des graisses 240
122. Production de la stéarine et savonnerie 241
123. Huiles végétales 241
124. Hydrogénation des graisses 243
125. Acides gras synthétiques 244
Chlorures d'acides 245
126. Structure et préparation des chlorures d'acides 245
127. Propriétés des chlorures d'acides 247
Anhydrides d'acides 247
128. Structure et préparation des anhydrides d'acides . . . 247
129. Propriétés des anhydrides d'acides 248
Amides 248
130. Structure et préparation des amides 248
131. Propriétés des amides 249
132. Dérivés d'acides et radical acide 250
Acides dicarboxyliques. Diacides saturés $C_nH_{2n}COOH$ 250
133. Structure des diacides saturés 250
134. Propriétés physiques et chimiques des diacides saturés 251
135. Acide oxalique 253
136. Acide malonique (propanedioïque) 254
137. Synthèses réalisées à l'aide de l'ester malonique . . . 255
138. Acide succinique (butanedioïque) 257
Diacides non saturés 257
139. Acides maléique et fumarique (butènedioïqus) 257

Ch. VIII — Acides halogénés (acides halogéno-alcanoïques)
140. Structure et procédés d'obtention des acides halogénés . . 260
141. Propriétés des acides halogénés 261

Ch. IX — Acides-alcools (hydroxy-acides, acides hydroxy-alcanoïques)
142. Procédés d'obtention et structure des acides-alcools . . 262
143. Oxydation des polyalcools 263
144. Propriétés des acides-alcools 265
145. Acide lactique (hydroxypropionique) 266
146. Acide malique (hydrosuccinique) 269
147. Acide tartrique (dihydroxysuccinique) 270
148. Dédoublement des racémiques en inverses optiques . . 274
149. Synthèse asymétrique 276
150. Stéréo-isomérie des corps à deux ou plusieurs atomes de carbone asymétriques. Diastéréo-isomères 277
151. Acide citrique 279
152. Stéréo-isomérie des acides α-alcools 280

Ch. X — Acides aldéhydiques et cétoniques
153. Structure et représentants des acides aldéhydiques et cétoniques 283
154. Ester acéto-acétique 284
155. Tautomérie 287
156. Synthèses réalisées à l'aide de l'acéthylacétate d'éthyle 288

Ch. XI — Glucides
157. Classification des glucides (hydrates de carbone) 291
Oses (glucoses, monosaccharides) 293
158. Structure des oses 293
159. Notions sur la stéréo-isomérie des aldohexoses 297
160. Etat naturel et procédés d'obtention des oses 301
161. Propriétés des oses 303
162. Triholosides ou trioses 306
163. Pentoses 307
164. Hexoses 309
165. Hétérosides (hétéroglucosides) 312
166. Mécanisme de la fermentation alcoolique 313
Holosides à poids moléculaire non élevé (polysaccharides, oligosaccharides) 315
167. Propriétés et structure des diholosides (disaccharides) . . 315
168. Saccharose 318
169. Maltose. Lactose. Cellobiose 319
Holosides à poids moléculaire élevé (polyholosides, polysaccharides) 320
170. Amidon 320
171. Dextrines 321
172. Glycogène. Inuline 321
173. Cellulose 322
174. Esters et éthers cellulosiques 325
175. Fibres artificielles 327
176. Hémicelluloses et pectines 328

Ch. XII — Dérivés nitrés (nitro-alcanes)
177. Structure et procédés d'obtention des dérivés nitrés . . 330
178. Propriétés des dérivés nitrés 332

Ch. XIII — Amines (alcoylamines)
179. Structure des amines 334
180. Propriétés des amines 334
181. Structure des sels ammoniacaux 337
182. Préparation des amines 338
183. Quelques amines 340

Ch. XIV — Aminoalcools et acides aminés
184. Aminoalcools (aminoalcanols) 342
185. Structure et procédés de préparation des acides aminés (acides aminoalcanoïques) 344
186. Quelques aminoacides 348
187. Dénomination des molécules stéréo-isomériques contenant des groupements aminé et hydroxy 355

Ch. XV — Matières protéiques
188. Etat naturel 359
189. Propriétés des matières protéiques 360
190. Protéines 362
191. Protéides 363
192. Notions sur la structure chimique des matières protéiques 365
193. Synthèse des matières protéiques 368
194. Fibres synthétiques 368
195. Utilisation des traceurs radioactifs 369

Ch. XVI — Dérivés cyanés
196. Dérivés cyanés et leur préparation 372

197. Nitriles (cyanures d'alcoyle). Préparation et propriétés 373
198. Isonitriles (carbylamines) 374
199. Acide cyanhydrique 375
200. Cyanogène 376
201. Cyanamide 377
202. Acide cyanique 377
203. Acide thiocyanique (sulfocyanhydrique ou rhodanique) 378

Ch. XVII — Dérivés de l'acide carbonique
204. Chlorures d'acide carbonique 380
205. Esters carboniques 382
206. Dérivés azotés de l'acide carbonique 382
207. Equivalents sulfurés des dérivés de l'acide carbonique . . 386
208. Plastiques à base de résines urée-formaldéhyde (carbamides) 388

SECONDE PARTIE
COMPOSÉS CARBOCYCLIQUES

COMPOSÉS DE LA SÉRIE AROMATIQUE (ARÈNES)
Ch. XVIII — Composés aromatiques monocycliques
Benzène et ses homologues C_nH_{2n-6} 393
209. Propriétés du benzène 393
210. Structure du benzène 396
211. Dérivés di- et trisubstitués du benzène. Isomérie 399
212. Structure et propriétés des homologues du benzène . . . 401
213. Procédés de préparation des homologues du benzène . . 403
214. Préparation industrielle des composés aromatiques . . . 404
Dérivés halogénés des hydrocarbures benzéniques 407
215. Préparation des halogénures benzéniques 407
216. Propriétés des dérivés halogénés 409
217. Quelques halogénures aromatiques 410
Dérivés nitrés et acides sulfoniques 410
218. Nitration 410
219. Effet d'orientation des substituants 411
220. Propriétés des dérivés nitrés 415
221. Quelques dérivés nitrés 417
222. Sulfonation. Acides sulfoniques (acides arylsulfoniques) 418
Phénols et alcools aromatiques. Quinones 420
223. Structure, procédés de préparation et propriétés des phénols 420
224. Phénol. Crésols 422
225. Stimulateurs de croissance des végétaux et herbicides . . 423
226. Résines phénol-formaldéhyde 424
227. Acide picrique 426
228. Diphénols 427
229. Quinones 429
230. Triphénols 430
231. Ethers aromatiques 432
232. Alcools aromatiques 433
Aldéhydes et cétones aromatiques 433
233. Aldéhydes 433
234. Cétones 437
Acides carboxyliques 438
235. Acide benzoïque 438
236. Saccharine 440

237. Acides phtaliques 441
238. Résines polyesters 443
239. Phtaléines 445
Acides-phénols 447
240. Acide salicylique 447
241. Acide gallique 449
242. Tannins 450
Acides carboxylés dans la chaîne latérale 451
243. Acide phénylacétique 451
244. Acide mandélique (phénylglycolique) 451
245. Acide β-phénylpropionique (hydrocinnamique) 452
246. Acide cinnamique (phénylacrylique) 452
Amines aromatiques 454
247. Procédés de préparation et propriétés des amines aromatiques primaires 454
248. Aniline et ses dérivés 456
249. Amines secondaires et tertiaires 459
250. Diamines 461
Aminophénols et acides aminobenzoïques 463
251. Aminophénols 463
252. Résines échangeuses d'ions 464
253. Acides aminobenzoïques 466
254. Phénylalanine 468
Dérivés diazoïques 469
255. Préparation et structure des dérivés diazoïques . . . 469
256. Réactions des dérivés diazoïques accompagnées d'un dégagement d'azote (diazoréactions) 470
257. Synthèses réalisées à l'aide de diazoïques 471
258. Réduction des diazoïques. Hydrazines 472
Dérivés et colorants azoïques 472
259. Dérivés azoïques 472
260. Dérivés aminoazoïques et hydroxyazoïques 474
261. Préparation des colorants azoïques 475
262. Colorants et teinture 477
263. Colorants naturels et artificiels 480

Ch. XIX — **Composés aromatiques polycycliques**
Composés renfermant des noyaux benzéniques liés directement ou par le carbone 482
264. Diphényle. Benzidine 482
265. Triphénylméthane et ses dérivés 483
266. Colorants de la série du triphénylméthane (structure et propriétés) 485
267. Obtention des colorants du triphénylméthane 488
268. Radicaux libres 488
Composés à noyaux condensés 491
269. Naphtalène 491
270. Dérivés du naphtalène 493
271. Structure du naphtalène 496
272. Colorants de la série du naphtalène 497
273. Tétraline. Décaline 498
274. Anthracène 498
275. Anthraquinone 499
276. Alizarone (alizarine) 500
277. Colorants polycycliques de cuve (indanthrènes) 503
278. Phénanthrène 504

279. Hydrocarbures à plusieurs noyaux benzéniques condensés 505

COMPOSÉS ALICYCLIQUES

Ch. XX — Cycloparaffines (cycloalcanes, naphtènes ou polyméthylènes) C_nH_{2n}

280. Structure et procédés d'obtention des cycloparaffines . . 506
281. Propriétés des cycloparaffines 509
282. Quelques cycloparaffines 510
283. Tensions chez les composés alicycliques 514
284. Stéréo-isomérie des composés alicycliques 516

Ch. XXI — Terpènes $C_{10}H_{16}$

285. Etat naturel des terpènes 519
286. Classification des terpènes 519
287. Terpènes monocycliques (ou hydrocymènes) 520
288. Terpènes bicycliques 523
289. Camphre 525

Ch. XXII — Caroténoïdes

290. Lycopène 527
291. Carotène 527
292. Vitamine A (axérophtol) 529

Ch. XXIII — Stérols. Acides biliaires. Hormones stéroïdes

293. Stérols 530
294. Acides biliaires 532
295. Hormones stéroïdes 533

TROISIÈME PARTIE

COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

Classification et caractéristiques générales 537

296. Classification et caractéristiques générales des composés hétérocycliques 537

Ch. XXIV — Hétérocycles pentagonaux

297. Caractéristiques générales des hétérocycles pentagonaux 539

Groupe du furanne 540

298. Furanne (furfuranne) 540
299. Furfural (2-furaldéhyde) 541
300. Acide pyromucique (furanncarboxylique) 542

Groupe du thiofène 543

301. Thiofène 543

Groupe du pyrrole 544

302. Pyrrole 544
303. Pyrrolidine 547
304. Hémine et chlorophylle 547
305. Analyse chromatographique 549

Groupe de l'indole 553

306. Indole (benzopyrrole) 553
307. Tryptophane 555
308. Hétéroauxine 555
309. Indigo 556

Groupe des azoles 558

310. Sulfathiazole 559
311. Pénicilline 559

312. Antipyrine et amidopyrine 560
313. Pilocarpine 562

Ch. XXV — Hétérocycles hexagonaux

Groupe du pyranne 563
314. γ-Pyrone et sels de pyroxonium 563
315. Chromone 565
316. Anthocyanosides 566
Groupe de la pyridine 568
317. Pyridine 568
318. Nicotine 571
319. Pipéridine 571
Groupe de la quinoléine 572
320. Quinoléine 572
321. Quinine et préparations antipaludéennes 574
Groupe de la purine 576
322. Acide urique 576
323. Autres corps du groupe de la purine 578
324. Triazine. Chlorure de cyanuryle. Désherbants sélectifs 580
325. Colorants actifs. Agents de blanchissement optiques . . 582
326. Acides nucléiques et nucléotides. ARN et ADN 583

Conclusion 587

APPENDICES

1. Nomenclature des composés organiques 591
2. Noms des radicaux et des structures cycliques les plus courants 615

Index des noms 620

Index des matières 623

INTRODUCTION

I. CHIMIE ORGANIQUE

1. But et caractères généraux de la chimie organique. Au début du XIX[e] siècle, le terme de «chimie organique» s'appliquait à la chimie des constituants des plantes et organismes vivants. L'étude des phénomènes de combustion (Lavoisier) * est à l'origine des méthodes d'analyse élémentaire de ces corps organiques. Il se trouve que les corps organiques nombreux et variés se composent d'un petit nombre d'éléments dont les plus fréquents sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

Partant de substances inorganiques très simples, les organismes vivants élaborent les produits les plus complexes: sucres, graisses, cellulose, amidon, matières protéiques, etc.

A l'époque, la chimie ignorait les méthodes d'obtention des corps organiques. C'est ainsi que se développa la croyance en une « force vitale », *vis vitalis*, présente dans les êtres vivants et responsable de lois particulières aux règnes animal et végétal.

« Dans la nature vivante, les éléments obéissent à des lois tout autres que dans l'inanimé», écrivait en 1827 le célèbre chimiste suédois Berzelius **; c'est pourquoi il définissait la chimie organique comme «la chimie des plantes et des animaux ou des corps formés sous l'action de la force vitale».

En 1811, un chimiste de St.-Pétersbourg, K. Kirchhoff (1764-1833), montra qu'en chauffant de l'amidon avec un peu d'acide sulfurique dilué, on peut saccharifier de grandes quantités d'amidon. En faisant agir sur l'amidon de petites quantités de malt, Kirchhoff obtint du maltose. Ces phénomènes dans lesquels les réactions chimiques s'accomplissent en présence de faibles quantités de certains corps n'entrant pas dans la composition des produits de réac-

---

* *Antoine-Laurent de Lavoisier* (1743-1794) est considéré en France comme le fondateur de la chimie moderne. Il montra en particulier que les substances organiques brûlent toujours en donnant du gaz carbonique et de l'eau. (*N.d.T.*)

** *Jacob Berzelius* (1779-1848) domina avec Davy en Angleterre et Gay Lussac en France la chimie de la première moitié du XIX[e] siècle. On lui doit la notion d'isomérie. (*N.d.T.*)

tion furent appelés *catalytiques* par Berzelius, dès 1830. La force vitale, selon Berzelius, s'exerce dans la nature par l'intermédiaire d'une force catalytique.

Ainsi, du point de vue de la « doctrine vitaliste », il faut reléguer la chimie organique dans un secteur indépendant de la chimie où l'on examine les processus qui s'accomplissent sous l'action de ces forces particulières et mystérieuses. En faisant agir différentes substances chimiques sur les corps organiques d'origine naturelle, les chimistes obtinrent de nombreux produits que l'on ne trouve pas dans la nature.

Ces nouveaux corps artificiels, cependant, avaient les mêmes composition et caractère que les naturels. C'est pourquoi on les qualifia également d'organiques. Ainsi naquit et se développa la chimie organique, basée sur la synthèse. En 1828, le chimiste allemand Wöhler (élève de Berzelius) obtint artificiellement de l'urée. La substance initiale de cette synthèse était un sel minéral, le cyanure de potassium, qui forme par oxydation du cyanate de potassium :

$$KCN + O \longrightarrow KOCN$$

La réaction d'échange de KOCN avec le sulfate d'ammonium donne le cyanate d'ammonium qui se transforme à chaud en urée :

$$2KOCN + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{cyanate d'ammonium}}{2NH_4OCN} \longrightarrow \underset{\text{urée}}{(NH_2)_2CO}$$

Vers 1850, on avait déjà séparé et étudié un très grand nombre de corps nouveaux d'origine animale et végétale. On avait produit un plus grand nombre encore de composés artificiels ne provenant pas d'organismes vivants. Ces synthèses et transformations furent réalisées par les méthodes chimiques classiques.

Par suite des progrès de la chimie organique synthétique, la doctrine vitaliste perdit du terrain et fut définitivement abandonnée. Cependant, la nécessité de faire de la chimie organique une branche particulière de la chimie est demeurée mais pour de tout autres raisons.

Les composés complexes du carbone, naturels ou synthétiques, se distinguent par une série de caractères spécifiques :

1. Les composés organiques ont une faible stabilité (comparés aux composés minéraux), une faible sensibilité à la chaleur et sont combustibles. Cependant, en s'appuyant sur ces indices, il est impossible de délimiter nettement les composés organiques et inorganiques.

2. Le carbone peut se fixer sur l'hydrogène, l'oxygène et l'azote pour former un très grand nombre de corps. Les composés carbonés

sont caractérisés par l'isomérie, phénomène qui se rencontre très rarement chez les composés minéraux.

3. Il existe en chimie organique des séries de corps de composition et de comportement chimique analogues, les homologues.

Ainsi, la présence de carbone dans ces composés les distingue de façon caractéristique de l'ensemble des composés qui ne renferment pas de carbone. « L'ensemble des propriétés et indices énumérés des composés organiques offre une possibilité de les distinguer des corps minéraux » (Mendéléev). Boutlérov supposait que la présence de carbone suffit à déterminer l'appartenance d'un corps aux composés organiques: « Tous les corps renfermant du carbone doivent entrer dans le domaine de la chimie organique ou, plus exactement, cette dernière doit prendre le nom de *chimie des composés carbonés.* Sans doute, la description de ces composés devrait-elle trouver sa place dans un système chimique plus général, mais l'abondance des substances, l'originalité du caractère chimique et l'importance même de ces corps justifient la formation d'un secteur particulier de la science, consacré aux composés carbonés. »

Mendéléev, définissant le but de la chimie organique, introduisit une certaine limitation: « La chimie organique est un secteur de la chimie consacré à l'étude des propriétés et modifications (réactions) des composés carbonés instables. »

Plus tard, après la création par Boutlérov de la théorie de la structure chimique, K. Schorlemmer définit la chimie organique comme « la chimie des hydrocarbures et de leurs dérivés ». Il voulait ainsi souligner: a) la tendance du carbone à former des chaînes d'atomes C — C; b) la présence d'hydrogène dans la plupart des molécules organiques; c) l'aptitude de l'hydrogène à être substitué à d'autres corps variés (halogènes, O, S, N, P...).

Cette définition, assurément juste, traduit bien les particularités du nombre important de corps organiques à structure relativement simple, qui constituaient à cette époque (1880) l'essentiel des composés organiques de synthèse. Sur la base d'une telle définition s'est édifiée une classification des composés organiques d'après le principe de leur genèse: tout composé complexe y est considéré comme provenant d'un certain hydrocarbure par substitution des atomes d'hydrogène soit par des hétéroatomes, soit par différents groupes fonctionnels. Cependant, pour les composés complexes relativement riches en atomes autres que le carbone (silicium, azote, oxygène...), la définition de Schorlemmer est insuffisante. Celles de Boutlérov et de Mendéléev sont plus exactes.

Les propriétés physiques et chimiques des corps organiques ainsi que leur structure sont donc déterminées par la présence de carbone.

Actuellement, nous pouvons caractériser avec plus de précision les propriétés particulières du carbone en tant qu'élément, et considérer d'un point de vue moderne les différences entre les composés carbonés typiques et les composés d'autres éléments:

1. Le carbone occupe dans la classification périodique des éléments une position intermédiaire entre les métaux types et les éléments non métalliques. Il a la même valence (4) pour l'hydrogène et pour l'oxygène. De sorte qu'il est *tétravalent* dans presque tous les composés.

2. Le carbone peut s'unir à la plupart des autres éléments. A noter que le carbone a une tendance à former des molécules complexes et stables dans lesquelles les atomes de carbone sont liés entre eux sous forme de *chaînes continues*: linéaires, ramifiées ou à structure cyclique complexe. Les liaisons entre ces carbones peuvent être simples (ordinaires), doubles ou triples.

3. Au cours des transformations chimiques simples survenant dans des conditions normales, ces systèmes de liaisons carbonées ne se rompent en général pas et constituent le « squelette carboné » original de la molécule. Les réactions de dissociation ou de synthèse se déroulent habituellement de telle sorte que la rupture ou la formation de nouvelles liaisons se produit sans perturbation des autres liaisons des molécules participant à la réaction (*principe des moindres variations*).

4. L'aptitude à la formation de molécules complexes à partir d'atomes diversement liés implique que des molécules de même composition peuvent avoir une structure différente, et par là même des propriétés différentes: le *phénomène d'isomérie* est une particularité caractéristique des composés du carbone.

5. Le carbone ne peut former des composés du type « sel », à caractère ionique. Les solutions de composés organiques, même dans l'eau, ne sont pas des électrolytes. Les liaisons observées dans les molécules organiques sont le plus souvent covalentes.

6. La plupart des composés organiques renferment de l'hydrogène. La liaison C—H n'a presque jamais un caractère ionique. Les hydrogènes liés au carbone sont en général moins réactifs que les hydrogènes liés à l'oxygène (O—H), l'azote (N—H), etc. L'enchaînement carbone-hydrogène de la molécule est caractérisé par une inertie supérieure à celle des groupes qui renferment des hétéroatomes (O, N, S, P...). C'est pourquoi la nature chimique des composés organiques complexes est déterminée par la présence de groupements *fonctionnels* renfermant des hétéroatomes.

2. La chimie organique et l'industrie de la synthèse organique. La chimie organique, initialement science de la composition et des transformations des produits de la nature vivante, s'est ensuite développée dans le sens de l'élaboration artificielle de composés

du carbone. Elle y a fait de grands progrès tant théoriques que pratiques.

La plupart des corps organiques naturels sont des composés complexes; leur étude n'était pas à la portée d'une science jeune. Les premiers progrès réalisés portèrent sur les substances les plus simples : alcool éthylique, acide acétique, benzène, etc., dont on put tirer une foule de nouveaux composés n'existant pas dans la nature. Ainsi la chimie organique s'est-elle transformée de science des corps d'origine organique en science des corps de synthèse.

Sous quelle impulsion cette science s'est-elle développée ? Comment, pourquoi et dans quel sens les différents domaines de la chimie organique évoluent-ils ?

L'histoire de la chimie organique est étroitement liée à l'histoire de l'humanité, à l'apparition de nouveaux besoins, à la création de nouvelles branches industrielles. Les alcools et l'acide acétique sont des produits de l'industrie alimentaire. L'étude des phénomènes de fermentation, l'utilisation des produits de cette industrie ont mis entre les mains des chimistes des matières premières dont on pouvait tirer artificiellement nombre de corps utiles. L'industrie des graisses et la savonnerie ont stimulé le développement de la chimie des composés organiques de la « série grasse ».

L'extension industrielle de la distillation sèche de la houille pour la production du gaz de ville et du coke a rendu nécessaire l'étude des principaux produits (gaz) et sous-produits de cette industrie. Dès 1825, Faraday isolait le benzène du gaz de ville condensé dans les conduites de gaz. Les chimistes étudièrent le problème de l'utilisation de grandes quantités de goudron de houille dont la cokéfaction fournit, outre le benzène, de nombreux hydrocarbures aromatiques : toluène, naphtalène, anthracène, puis la série des phénols, etc. En traitant ces goudrons, on obtint des composés nitrés, aminés et autres, qui furent employés comme colorants artificiels (colorants « d'aniline »), explosifs, etc. De puissantes usines se sont édifiées pour utiliser les produits de traitement du charbon.

La nécessité de résoudre rapidement les problèmes pratiques posés par le développement de l'industrie, a exigé une étude théorique approfondie. « Rien n'est plus pratique qu'une bonne théorie », cette expression connue s'applique parfaitement à la chimie organique.

La création et le développement de la théorie de la structure chimique ont exigé les efforts de plusieurs générations de chimistes. Cette théorie constitue une base sûre pour la compréhension des processus chimiques, la synthèse méthodique, la prévision des propriétés des corps que l'on veut obtenir et de leurs possibilités d'utilisation pratique.

L'extension théorique de tel ou tel chapitre de la chimie organique est fonction des considérations pratiques. Le développement des recherches théoriques dans le domaine des hydrocarbures, et en particulier de la catalyse organique, est en grande partie lié aux problèmes que pose l'industrie des carburants et des polymères. La découverte de nouveaux types de colorants et de médicaments importants a fortement accru le développement de la chimie des composés hétérocycliques. L'extension de branches de l'industrie chimique telles que la fabrication de fibres artificielles, de caoutchouc synthétique, de plastiques, etc., ne date tout au plus que de cinquante ans et est à l'origine du développement de la chimie des composés macromoléculaires.

De même que le futur ingénieur doit, avant de construire, étudier les propriétés des matériaux de construction et les lois de la mécanique, les chimistes, bâtisseurs des molécules des corps organiques, doivent étudier, d'abord sur les exemples les plus simples, les propriétés des composés organiques et les lois qui régissent leurs transformations chimiques.

II. TRAITEMENTS DES CORPS ORGANIQUES

3. Extraction, isolement et purification des corps organiques. Pour analyser et étudier un corps organique, il faut l'isoler à l'état pur. Les principaux procédés d'obtention et de purification des composés organiques à partir de corps naturels ou de produits de réaction sont: la distillation, l'extraction par des solvants, la cristallisation et la filtration.

La *distillation* est le procédé de fractionnement et de purification des corps organiques le plus répandu.

Pour distiller un liquide quelconque, on le verse dans un matras à fond rond portant une tubulure latérale (fig. 1); on fixe un thermomètre de telle sorte que son extrémité se trouve juste au-dessous de l'entrée de la tubulure, et on envoie dans le manchon du réfrigérant, de bas en haut (suivant le principe du contre-courant), un courant d'eau froide. Dans le matras rempli de liquide, on place des capillaires de verre, scellés à l'extrémité supérieure. La présence de l'air contenu dans ces capillaires facilite la formation de vapeur, et l'ébullition est plus régulière, sans à-coups. A la place de ces capillaires, on peut utiliser des morceaux d'argile non calcinée (rondelles) ou un autre matériau poreux.

Un mélange de corps à points d'ébullition nettement différents peut être fractionné par distillation, et on obtient les parties constituantes du mélange sous une forme assez pure.

Pour distiller un mélange de corps dont les points d'ébullition sont voisins, il est bon d'utiliser des déphlegmateurs ou des colonnes

de rectification. Les plus simples de ces colonnes sont des tubes de verre, remplis de verroteries ou de courtes spirales métalliques. Actuellement, il existe des colonnes de rectification qui permettent de séparer des mélanges de liquides dont les points d'ébullition ne diffèrent que de 1 à 2 degrés.

Certains corps se décomposent lorsqu'on les distille dans les conditions habituelles, aussi le fait-t-on sous pression réduite. Plus la pression est faible, plus le point d'ébullition est bas. Ainsi, lorsque la pression tombe de 760 à 10-15 mm Hg (ce vide est atteint à l'aide

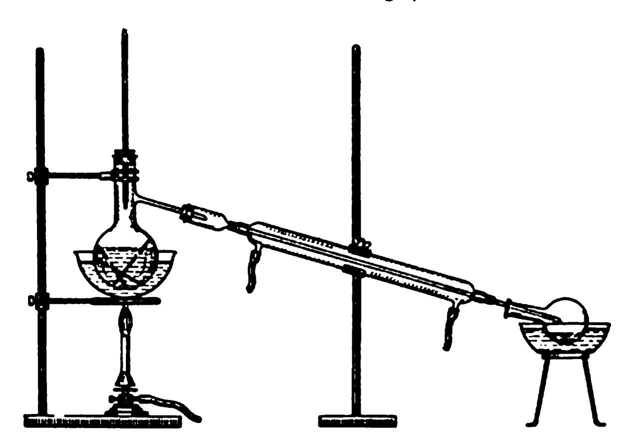


Fig. 1. Appareil de distillation

de trompes à eau), le point d'ébullition baisse d'environ 100°; lorsque la pression tombe à quelques dixièmes ou centièmes de mm Hg (ce qu'on appelle vide poussé, atteint grâce aux pompes à huile ou à mercure), le point d'ébullition baisse de 200°.

Un autre procédé de distillation sous pression réduite est la *distillation moléculaire* qui s'effectue sous une pression inférieure à 0,001 mm Hg. L'appareil (fig. 2) alors utilisé se distingue par le fait que les molécules du corps vaporisé ne redescendent pas et ne rencontrent pas sur leur passage de molécules d'air, la surface chauffée étant à une faible distance de la surface refroidie. Ce procédé permet de distiller des corps comme la nitroglycérine (p. 164) et certains sucres.

Pour séparer les corps peu solubles dans l'eau, qui ont une tension de vapeur notable vers 100°, on utilise l'entraînement à la vapeur d'eau. La vapeur d'eau nécessaire à la distillation est obtenue généralement dans un bouilleur-vaporisateur séparé, et on l'introduit par un tuyau dans le matras à fond rond où se trouve le mélange renfermant le corps à séparer; lorsqu'on distille, le mélange de vapeurs

se condense dans le réfrigérateur et se rassemble dans un récepteur. L'appareil d'entraînement à la vapeur d'eau est reproduit sur la fig. 3. Il permet d'isoler et de purifier de nombreux corps.

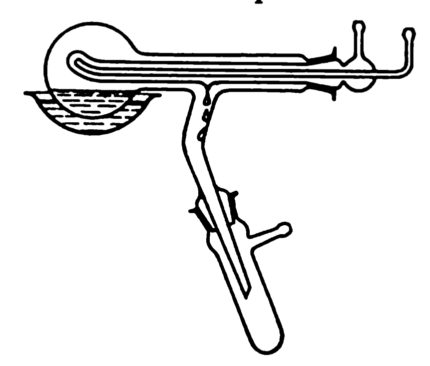


Fig. 2. Appareil de laboratoire de distillation moléculaire monté à partir d'un matras de distillation

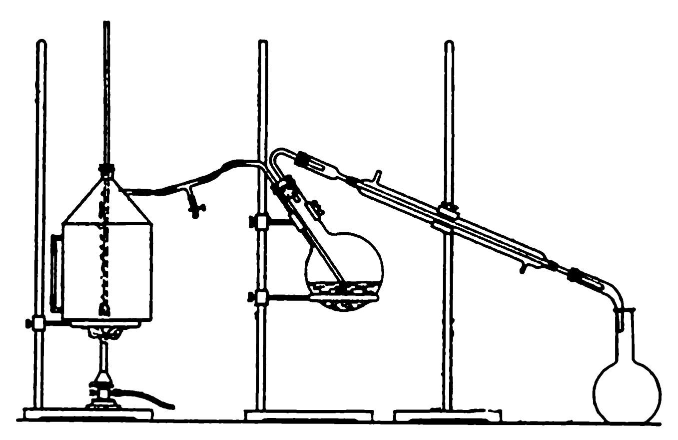


Fig. 3. Appareil d'entraînement à la vapeur d'eau

La distillation est largement employée dans de nombreux domaines de l'industrie chimique. Ainsi, dans les distilleries d'alcools, on obtient par fermentation un mélange d'alcools que l'on sépare sur colonnes de rectification et dont on isole l'alcool éthylique; le mélange restant d'huiles empyreumatiques est soumis à une rectification plus poussée qui fournit les alcools propylique, isobutylique et isoamylique. Lors de la distillation du pétrole dans les raffineries, on obtient outre des essences des fractions plus volatiles: ligroïne, kérosène, huiles solaires, etc.

L'extraction des corps en solution aqueuse par des solvants volatils et non miscibles à l'eau: éther diéthylique, éther de pétrole, chloroforme, sulfure de carbone, etc., est un procédé très répandu. En laboratoire et dans l'industrie, ce procédé sert à extraire les huiles essentielles, les alcaloïdes des plantes, divers antibiotiques de cultures de champignons, etc. En laboratoire, on réalise l'extraction de la façon suivante: dans une ampoule à décanter on verse la solution aqueuse de corps, on ajoute le solvant, de l'éthér par exemple, et après avoir clos l'entonnoir par un bouchon de verre, on agite fortement. Le corps

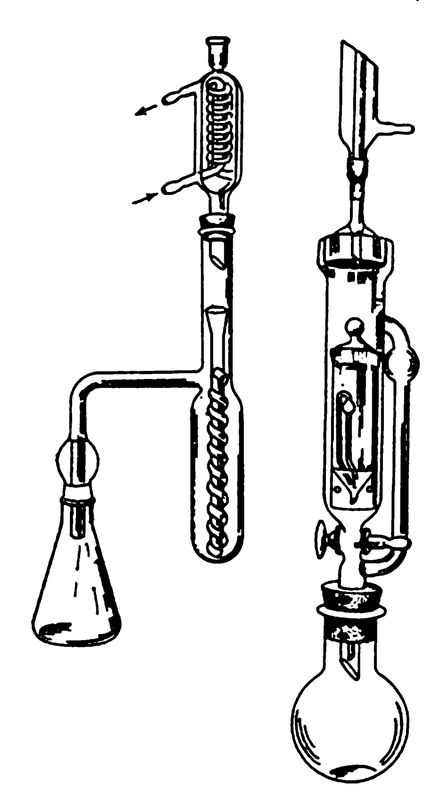


Fig. 4. Appareils d'extraction fractionnée des solides effectuée au point d'ébullition du solvant

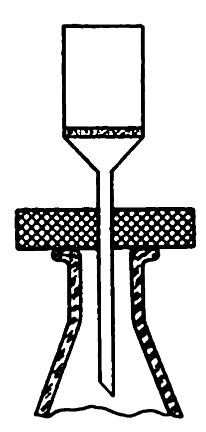


Fig. 5. Fiole d'Erlenmeyer

est ainsi partiellement extrait de l'eau par l'éther. On laisse reposer le contenu de l'ampoule à décanter, jusqu'à ce qu'il se forme deux couches. Puis on débouche et on laisse couler par le robinet la couche inférieure (aqueuse); la couche supérieure (éthérée) est vidée par le col de l'ampoule. La couche aqueuse est à nouveau traitée par l'éther. Si le corps est très soluble dans l'éther et peu dans l'eau, il est possible, en répétant cette opération plusieurs fois, de l'extraire presque complètement de la solution. Les extraits éthérés sont rassemblés et séchés sur carbonate

de potassium, potasse caustique, chlorure de calcium fondu, sulfate de sodium ou sulfate de magnésium déshydratés par calcination. La solution sèche est filtrée. L'éther est séparé par distillation au bain-marie, et le corps restant est soumis à une purification plus poussée par distillation ou cristallisation. L'extraction des solides s'effectue dans des appareils de Soxhlet (fig. 4).

On recourt de plus en plus souvent en laboratoire à l'extraction fractionnée au moyen de deux solvants, procédé qui permet de séparer des mélanges complexes de corps organiques aux propriétés voisines. Les appareils utilisés à cet effet sont généralement automatiques.

Cristallisation et filtration. En refroidissant une solution chaude renfermant un mélange de deux ou plusieurs solides, on fait cristalliser le corps dont la solution est sursaturée à cette température. On filtre les cristaux formés. Dans les laboratoires, on utilise souvent à cet effet un entonnoir de verre ou de porcelaine muni d'une cloison perforée. On place sur cette cloison une rondelle de papier-filtre. L'entonnoir est monté dans le col d'une fiole d'Erlenmeyer (fig. 5). La fiole est reliée à une trompe à eau qui aspire l'air qu'elle contient. La dépression créée dans la fiole accélère la filtration.

Actuellement, le précipité est séparé à l'aide de centrifugeuses et d'ultracentrifugeuses, surtout lorsqu'il s'agit de solutions colloïdales et de précipités très fins en dispersion.

4. Détermination des constantes physiques. Tout corps pur est caractérisé par des constantes physiques déterminées qui peuvent servir à l'identifier, c'est-à-dire à établir son identité avec un corps connu. De plus, une valeur de telle ou telle constante physique restant inchangée lors de purifications répétées peut souvent être l'indice de la pureté du corps préparé.

Les constantes physiques des corps organiques les plus fréquemment mesurées sont les points de fusion et d'ébullition, la densité relative, l'indice de réfraction.

Point de fusion. Pour déterminer le point de fusion, on réduit soigneusement le corps en poudre dont on remplit un capillaire de 1 à 1,5 mm de diamètre, scellé à une extrémité, la hauteur de la couche de poudre étant de 2 mm environ. On attache le capillaire (par exemple par une goutte d'acide sulfurique) à un thermomètre de telle sorte que le corps se trouve au voisinage immédiat du mercure. Le thermomètre, fixé dans un bouchon entaillé pour le passage de l'air, est placé dans un appareil (fig. 6) rempli aux 3/4 d'acide sulfurique concentré. On chauffe lentement l'appareil et on note la température à laquelle fond le corps. Si le corps ne renferme pas d'impuretés, la fusion s'effectue dans un intervalle de température réduit (0,5-1°). La présence d'impuretés, même en faible quantité,

abaisse notablement le point de fusion du corps et dans ce cas la fusion n'est pas immédiate, mais se déroule dans un important intervalle de température. La variation de la pression atmosphérique n'a pratiquement pas d'influence sur le point de fusion.

Point d'ébullition. En purifiant un corps par distillation, on mesure simultanément son point d'ébullition. S'il s'agit d'un mélange de liquides, le point d'ébullition, dans la plupart des cas, croît constamment au cours de la distillation. Si par contre il s'agit d'un corps pur, le thermomètre n'indique qu'une seule et même température durant toute la distillation. La variation de la pression atmosphérique influe (parfois de 2-3°) sur le point d'ébullition du corps. C'est pourquoi il faut mentionner la pression à laquelle s'effectue la distillation, faute de quoi on considère que la mesure est faite sous pression atmosphérique normale (760 mm Hg).

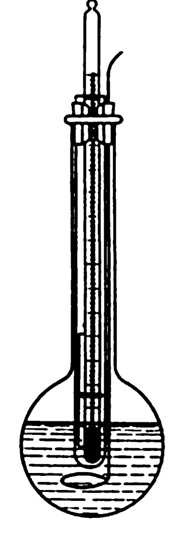


Fig. 6. Appareil pour la détermination du point de fusion

La mesure du point d'ébullition selon la méthode de Sivolobov n'exige qu'une goutte de liquide. On procède de la façon suivante : le liquide est placé dans un tube d'environ 2 mm de diamètre, dont la base est soudée, et dans lequel on fait tomber un capillaire très fin dont l'extrémité supérieure est scellée. Le tube de liquide est fixé au thermomètre d'un dispositif de mesure du point de fusion comme sur la fig. 7, puis on chauffe lentement le matras. La chaîne continue de bulles qui sortent du capillaire indique que le liquide bout. On interrompt alors le chauffage et on note la température à laquelle le dégagement de bulles cesse immédiatement. Cette température est le point d'ébullition du liquide.

Densité relative. Il est commode de caractériser les corps liquides par leur *densité*, quotient de la masse du corps par son volume $\left(\rho = \frac{m}{V}\right.$, où m est la masse en grammes et V le volume en centimètres cubes$\left.\right)$; pour les calculs d'une précision inférieure à 0,01 %, le volume peut être exprimé en millilitres.

En pratique, on a souvent recours à la notion de *densité relative*, rapport entre des masses de volumes égaux du corps considéré et de l'eau.

La densité relative est calculée à l'aide d'un pycnomètre de 1 à 5 ml de capacité (fig. 8). On détermine d'abord la masse de l'eau que contient le pycnomètre. A ces fins, on remplit d'eau distillée

le pycnomètre préalablement taré et on le place durant 20 à 30 minutes dans un récipient contenant de l'eau à la température de 20°. Puis on essuie le pycnomètre avec du papier-filtre et on le pèse. On détermine ainsi la masse du liquide étudié que contient le pycnomètre. Le rapport de la masse du liquide à la masse de l'eau, pour un même volume, constitue la densité relative à 20° (d_{20}^{20}).

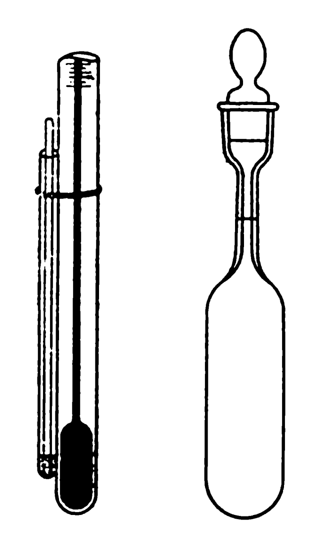


Fig. 7. Thermomètre, tube et capillaire

Fig. 8. Pycnomètre

Comme la densité de l'eau à 20° est égale à 0,9982, la valeur de la densité relative se détermine par la formule suivante :

$$d_4^{20} = \frac{m}{w} \cdot 0,9982$$

où m est la masse du corps contenue dans le volume du pycnomètre à 20° ;
w la masse de l'eau contenue dans le même volume et à la même température.

En laboratoire et dans l'industrie, la densité des liquides est souvent déterminée au moyen d'*aréomètres* et d'*alcoomètres*.

5. Composition des corps organiques. Analyse qualitative. Outre le carbone, les éléments les plus fréquents dans la composition des corps organiques sont : l'hydrogène, l'oxygène et l'azote ; ces quatre éléments sont dits *organogènes*. Par ailleurs, la molécule de corps organique peut encore renfermer d'autres éléments.

De nombreuses matières protéiques contiennent du soufre : la caséine comprend du phosphore, l'hémoglobine du fer, la chlorophylle du magnésium. Les corps organiques renfermant des halogènes sont essentiels pour différents types de synthèse.

Un groupe original très intéressant est constitué par les *composés organométalliques*, dont les molécules renferment des atomes de différents métaux, directement liés au carbone.

Détection du carbone et de l'hydrogène. La présence de carbone peut être décelée dans de nombreux composés organiques par carbonisation d'un corps chauffé avec précaution. La méthode la plus générale de détection simultanée du carbone et de l'hydrogène est la calcination en éprouvette d'un corps organique additionné d'un oxydant : de la poudre fine d'oxyde de cuivre. Il se produit ainsi une oxydation du carbone du corps organique en gaz carbonique

CO_2 et de l'hydrogène en eau, par exemple

$$\underset{\text{glycérol}}{C_3H_8O_3} + 7CuO = 3CO_2 + 4H_2O + 7Cu$$

Le gaz dégagé est envoyé dans une éprouvette renfermant de l'eau de chaux fraîche. La présence de gaz carbonique est prouvée par le précipité blanc de carbonate de calcium $CaCO_3$ insoluble. On peut déceler l'eau dans les produits de réaction en envoyant le gaz dans une éprouvette sèche, au fond de laquelle on a versé un peu de poudre blanche de sulfate de cuivre $CuSO_4$ anhydre (que l'on obtient en calcinant les cristaux bleus de sulfate de cuivre). $CuSO_4$ anhydre fixe avidement l'eau, en reformant des cristaux bleus de sulfate de cuivre:

$$CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

Détection de l'azote. Pour déceler l'azote, on calcine fortement une petite quantité d'un corps organique avec du potassium ou du sodium métallique. Le potassium (ou sodium) s'unit à une partie du carbone et de l'azote du corps organique en formant du cyanure de potassium KCN (ou du cyanure de sodium NaCN). On dissout le produit obtenu dans l'eau et on y ajoute une solution de sel de fer-(II), de sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ par exemple, et une solution de chlorure ferrique $FeCl_3$ dans lequel le fer est trivalent. Par acidification, on obtient un précipité de bleu de Prusse dont la formation est basée sur les processus suivants: il se produit d'abord une réaction d'échange entre le cyanure de potassium et le sulfate ferreux, qui donne le cyanure de fer $Fe(CN)_2$ et le sulfate de potassium K_2SO_4:

$$2KCN + FeSO_4 = Fe(CN)_2 + K_2SO_4$$

Le cyanure de fer réagit avec le reste du cyanure de potassium en formant du ferrocyanure de potassium $K_4Fe(CN)_6$. Ce dernier, en réagissant avec le chlorure ferrique, donne un composé bleu foncé, le bleu de Prusse:

$$4FeCl_3 + 3K_4Fe(CN)_6 = \underset{\text{bleu de Prusse}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} + 12KCl$$

Si le corps renferme beaucoup d'azote, le bleu de Prusse précipite, s'il y a peu d'azote, on n'obtient qu'une coloration bleu-vert.

Détection du soufre. Pour déceler le soufre, on calcine le corps organique, de même que précédemment, avec du sodium métallique. Le sodium se fixe sur le soufre en formant du sulfure de sodium. On dissout ce produit dans l'eau et on ajoute une solution de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ ou de nitroprussiate de sodium $Na_2[Fe(CN)_5NO] \times$ $\times 2H_2O$.

Le nitrate de plomb forme avec le sulfure de sodium un précipité noir de sulfure de plomb PbS:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2S = 2NaNO_3 + PbS$$

Le nitroprussiate de sodium réagit sur le sulfure de sodium en donnant une coloration rouge-violet.

Détection des halogènes. Les halogènes se décèlent très simplement, d'après Beilstein, par calcination du corps organique avec de l'oxyde de cuivre dans la flamme d'un brûleur. L'oxygène de CuO oxyde le carbone et l'hydrogène du corps organique, le transformant en gaz carbonique et en eau, le cuivre s'unit à l'halogène. Ainsi, pour le chloroforme $CHCl_3$, cette réaction se traduit par l'équation:

$$2CHCl_3 + 5CuO = CuCl_2 + 4CuCl + 2CO_2 + H_2O$$

L'halogénure de cuivre formé se volatilisant dans la flamme du brûleur colore celle-ci en vert. L'apparition d'une coloration verte prouve la présence d'halogène dans le composé organique.

D'après Stépanov, on décèle l'halogène en chauffant une solution alcoolique du corps étudié avec du sodium métallique. Le sodium déplace l'hydrogène de l'hydroxyle alcoolique, et cet hydrogène naissant arrache l'atome d'halogène en le faisant passer à l'état ionique:

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + H$$
$$CHCl_3 + 6H = 3HCl + CH_4$$
$$C_2H_5ONa + HCl = C_2H_5OH + NaCl, \text{ etc.}$$

A la fin de la réaction, on dilue la solution par de l'eau, on l'acidifie par de l'acide nitrique et on y ajoute une solution de sulfate d'argent. On obtient un précipité d'halogénure d'argent caractéristique, sous forme de flocons:

$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$$

Mise en évidence de l'oxygène. La détection du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du soufre et des halogènes ne présente aucune difficulté. La détection de l'oxygène est bien plus complexe, la présence de O découle souvent de l'analyse quantitative.

Ainsi, si l'analyse quantitative établit qu'un corps renferme 58,5 % de carbone, 4,1 % d'hydrogène et 11,4 % d'azote, et qu'on ne décèle aucun autre élément, le pourcentage restant est occupé par l'oxygène.

Comme dans notre exemple:

$$58,5 + 4,1 + 11,4 = 74\ \%$$

il entre dans ce corps 100 — 74 = 26 % d'oxygène.

De telle sorte que pour déterminer les différents éléments d'un composé organique, il est nécessaire de le détruire au préalable par combustion totale, ou oxydation, ou fusion avec du sodium métallique pour transformer le carbone, l'hydrogène, l'azote et d'autres éléments en corps simples faciles à détecter qualitativement.

6. Analyse quantitative. Le dosage des différents éléments des composés organiques s'appelle *analyse élémentaire*. Le dosage des organogènes principaux C, H, N, O s'effectue le plus souvent par combustion d'une prise d'essai de corps dans un tube de verre réfractaire ou de quartz. En macroanalyse, on prend une prise d'essai de 0,15 à 2 g, en microanalyse de 2 à 5 mg. Dans les microdosages, on peut non seulement travailler sur des prises d'essai bien plus faibles, mais encore effectuer l'analyse beaucoup plus rapidement. La description de l'appareillage d'analyse élémentaire ainsi que les calculs nécessaires sont exposés dans les manuels de travaux pratiques de chimie organique, aussi ne mentionnerons-nous que brièvement les principes du dosage des différents éléments.

Dosage du carbone et de l'hydrogène. Lorsqu'on calcine une quantité exactement pesée de corps organique avec de l'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène *, il se forme du gaz carbonique et de l'eau. Celle-ci est absorbée dans un tube en U par du chlorure de calcium ou du perchlorate de magnésium $Mg(ClO_4)_2$ (anhydrone), qui fixent avidement l'eau; le gaz carbonique est absorbé dans un appareil à potasse, par une solution concentrée de potasse caustique qui entre en réaction avec le gaz carbonique suivant l'équation:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

En pesant le tube en U avant et après l'essai, on détermine la quantité d'eau formée; l'accroissement de poids de l'appareil à potasse indique la quantité de gaz carbonique. Ces données permettent de calculer le pourcentage de carbone et d'hydrogène dans le corps étudié.

Dosage de l'azote. L'azote d'un corps organique peut être dosé par différentes méthodes. Suivant la méthode de Dumas, on brûle une prise d'essai de corps dans un tube avec de l'oxyde de cuivre dans un courant de gaz carbonique. L'azote se dégage alors sous forme élémentaire (N_2) et se trouve déplacé en même temps que les autres produits d'oxydation (H_2O et CO_2) vers un appareil (azotomètre) rempli d'une solution concentrée de potasse caustique qui absorbe le gaz carbonique et l'eau de condensation. L'azote déplacé est dosé en volume.

---

* Méthode de combustion de Liebig. (*N.d.T.*)

On utilise souvent la méthode de Kjeldahl suivant laquelle on fait boullir une prise d'essai du corps avec de l'acide sulfurique concentré, qui oxyde et même carbonise totalement la substance en donnant partiellement du SO_2. L'azote se transforme en sulfate d'ammonium. A la fin de l'oxydation, la solution obtenue est traitée par un excès d'alcali. L'ammoniac qui se dégage est absorbé par une solution d'acide chlorhydrique ou sulfurique de concentration connue.

Dosage de l'oxygène. Comme on l'a montré plus haut, l'oxygène est en général déterminé « par différence ». Cependant on a également proposé des méthodes de dosage « direct ». Suivant celle de M. Korchoun, on calcine une prise d'essai du corps dans un tube de quartz, dans un courant d'azote. On fait passer les produits de décomposition sur du charbon fortement chauffé, ainsi tout l'oxygène se transforme en oxyde de carbone. Ce dernier est dosé quantitativement à l'aide de l'anhydride iodique. Le dosage est basé sur la réduction de l'anhydride iodique chauffé à 150°, par l'oxyde de carbone suivant l'équation :

$$I_2O_5 + 5CO = 5CO_2 + I_2$$

L'iode est dosé par titrage avec le thiosulfate.

Dosage des halogènes et du soufre. On chauffe une prise d'essai de corps avec de l'acide nitrique de densité relative 1,5, en présence de nitrate d'argent dans un tube de verre scellé, à parois épaisses. L'acide nitrique oxyde le carbone et l'hydrogène du corps organique en gaz carbonique et eau, et l'halogène se dépose sous forme d'un précipité peu soluble (AgCl, AgBr, AgI). On filtre, lave, sèche et pèse ce précipité.

Le dosage du soufre est analogue à celui des halogènes, à la seule différence qu'on n'y ajoute pas de nitrate d'argent. Comme l'oxydation du soufre est facilitée par la présence de brome, on ajoute souvent à la prise d'essai des cristaux de bromure de potassium pur. L'acide nitrique oxyde le soufre en acide sulfurique qui est précipité par une solution de chlorure de baryum sous forme de sulfate de baryum. Le précipité de $BaSO_4$ est filtré, lavé, calciné à 500° et pesé. Ce procédé de dosage des halogènes et du soufre a été proposé par Carius.

7. **Etablissement d'une formule la plus simple.** L'analyse quantitative indique la composition d'un corps en pourcentage. Connaissant le pourcentage des différents éléments d'un corps, comment peut-on le traduire en unités atomiques, c'est-à-dire comment établir sa formule chimique?

Supposons que le résultat de l'analyse fournit la composition suivante : 79,20 % de carbone, 15,07 % d'oxygène et 5,73 % d'hydrogène.

Pour établir la formule la plus simple d'un corps, il faut connaître les rapports des nombres qui expriment les quantités d'atomes

des différents éléments présents dans la molécule. Nous obtenons ces rapports en divisant les nombres qui expriment le pourcentage des éléments par les masses atomiques correspondantes, car plus la masse atomique de l'élément est grande, plus le nombre d'atomes correspondant à un pourcentage trouvé est petit. Les masses atomiques étant respectivement égales à 12 pour le carbone, 16 pour l'oxygène et 1,01 (arrondi) pour l'hydrogène, on obtient

$$\frac{79,20}{12}=6,6 \qquad \frac{15,07}{16}=0,942 \qquad \frac{5,73}{1,01}=5,67$$

c'est-à-dire qu'à 0,942 atome d'oxygène correspondent 5,67 atomes d'hydrogène et 6,6 atomes de carbone. Mais la molécule d'un corps ne peut renfermer un nombre fractionnaire d'atomes. C'est pourquoi nous devons calculer les nombres d'atomes de carbone et d'hydrogène correspondant non pas à 0,942 mais à un atome d'oxygène en divisant les nombres par 0,942 * :

$$\frac{6,6}{0,942}=7 \text{ (nombre d'atomes de carbone)}$$

$$\frac{5,67}{0,942}=6 \text{ (nombre d'atomes d'hydrogène)}$$

$$\frac{0,942}{0,942}=1 \text{ (nombre d'atomes d'oxygène)}$$

Par conséquent, pour un oxygène, la molécule du corps renferme 7 carbones et 6 hydrogènes et on peut exprimer sa composition par la formule C_7H_6O.

8. Détermination de la masse moléculaire. Nous avons établi la formule C_7H_6O. Mais les molécules des corps $C_{14}H_{12}O_2$, $C_{21}H_{18}O_3$, $C_{28}H_{24}O_4$, etc., renferment également 6 hydrogènes et 7 carbones pour un oxygène ; ces corps ont la même composition en pourcentage. Par conséquent, la formule C_7H_6O n'est pas la seule possible pour notre corps ; elle n'est que la plus simple. Pour établir laquelle de ces formules est vraie, il faut déterminer la masse moléculaire du corps. Comme la masse atomique du carbone est 12, celle de l'oxygène 16 et de l'hydrogène 1, la masse moléculaire du corps de formule C_7H_6O est égale à 106 ($12 \cdot 7 + 6 + 16$), celle du corps $C_{14}H_{12}O_2$ est de 212, etc.

Selon la loi d'Avogadro, la masse moléculaire est égale au double de la densité de gaz (ou de vapeur) par rapport à l'hydrogène : $M = 2d$.

Ainsi, dans notre exemple, si la densité de vapeur relativement à l'hydrogène est égale à 53, la masse moléculaire est de 106, la formule correspondante est C_7H_6O ; si la densité de la vapeur d'après

* On doit effectuer la division par le plus petit des nombres traduisant la teneur des atomes. Dans notre exemple, ce nombre est celui des atomes d'oxygène.

l'hydrogène est égale à 106, la masse moléculaire est 212 et la formule $C_{14}H_{12}O_2$, etc.

Lorsque le corps n'est pas vaporisable, la masse moléculaire est déterminée d'après l'élévation du point de fusion ou la baisse du point de congélation de la solution du corps dans un solvant déterminé *.

L'analyse élémentaire et la détermination de la masse moléculaire ne permettent ainsi d'établir qu'une formule « moléculaire » générale. Pour la plupart des corps inorganiques, l'analyse chimique s'arrête à ce stade. En chimie organique, une formule moléculaire correspond presque toujours à plusieurs corps aux propriétés physiques et chimiques différentes (isomères). Les molécules de ces corps diffèrent par l'ordre de liaison des atomes: ils ont une « structure chimique » différente. Nous apprendrons dans le paragraphe suivant ce qu'est la structure chimique et comment on la détermine.

III. THÉORIE DE LA STRUCTURE CHIMIQUE

9. Théorie des radicaux et théorie des types. En 1861, un professeur de l'Université de Kazan, Alexandre Boutlérov, énonça les idées de base de la théorie de la structure chimique des composés organiques. Pour se rendre compte de l'importance de l'élaboration de la théorie, il faut connaître les conceptions théoriques de la chimie organique en usage à cette époque.

L'une des premières théories de la chimie organique, due à Berzelius, fut celle du *dualisme électrochimique* (1820-1840). Berzelius attribuait la cause de l'affinité chimique à l'attraction de particules portant des charges électriques opposées. La molécule d'un corps complexe se composait selon lui de deux parties de charges opposées, conception provenant d'observations portant sur l'électrolyse des sels, acides et bases. L'oxygène est considéré comme l'élément le plus électronégatif, les métaux alcalins comme les plus électropositifs. Le soufre, en s'unissant à l'oxygène, donne de l'anhydride sulfurique SO_3, molécule à prédominance de charges négatives. Les oxydes des métaux, sodium et potassium, ont par contre un excès de charges positives. Il en résulte que le sulfate de sodium est représenté par la molécule $(\overset{(+)}{Na_2O})-(\overset{(-)}{SO_3})$. En envoyant dans la solution de ce sel un courant électrique continu, nous décomposons le corps en sa base initiale et en acide sulfurique. Comme la particule Na_2O est chargée positivement, elle est attirée vers la cathode chargée négativement, tandis que $(\overset{(-)}{SO_3})$ se dirige vers l'anode.

* Méthodes cryométrique et ébulliométrique basées sur les lois de Raoult. (*N.d.T.*)

La plupart des solutions de composés organiques ne conduisent pas le courant. L'explication de leur structure sous l'angle du dualisme électrochimique semblait erronée. Cependant, Berzelius s'obstinait à affirmer que tout corps organique, de même que les sels minéraux, se composait de deux *radicaux complexes*, portant des charges électriques différentes. Ces radicaux organiques complexes peuvent exister à l'état libre, de même que l'oxyde de calcium CaO, l'anhydride sulfurique SO_3, etc. La recherche, l'étude et la séparation de ces radicaux complexes constituaient l'un des plus importants problèmes scientifiques de la chimie organique.

Au fur et à mesure de l'étude des composés organiques, un nombre toujours croissant d'observations infirma la théorie des radicaux qui fut remplacée par la *théorie unitaire* de Gerhardt*-Laurent. Selon celle-ci la molécule d'un composé organique ne se compose pas de parties déterminées de charge opposée mais constitue un tout unique. Dans les réactions d'échange, les plus caractéristiques des composés organiques, les molécules se décomposent en *résidus* qui n'apparaissent qu'au cours de la réaction mais ne se trouvaient pas dans les molécules initiales, et sont incapables d'exister à l'état libre. Selon leurs réactions caractéristiques, les composés organiques peuvent se rattacher à quelques types.

Ainsi, toutes les amines, préparées par action de l'ammoniac sur les dérivés halogénés organiques, forment le type des ammoniacs complexes

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$$

La réaction d'un hydrocarbure avec le chlore est du même type que la réaction de formation du chlorure d'hydrogène

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$$

C'est pourquoi les hydrocarbures se rattachent au type de l'hydrogène, et les dérivés halogénés au type du chlorure d'hydrogène.

Les alcools, acides, éthers sont considérés comme des dérivés de l'eau dans laquelle un ou deux hydrogènes ont été remplacés par des résidus organiques :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

eau — alcool — acide acétique — éther

* *Charles Gerhardt*, chimiste français (1816-1856). Avec A. Laurent (1807-1853), il fut le créateur de la conception unitaire, de la théorie des types et d'une classification originale des composés organiques.

Ainsi, on a adopté comme types fondamentaux simples des composés organiques les corps suivants:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

hydrogène — chlorure d'hydrogène — eau — ammoniac

En 1858, A. Kekule proposa d'y ajouter le type du méthane auquel on peut rattacher une série de composés:

$$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix}Cl\\H\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\H\end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix}NO_2\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\O\end{matrix}\right.$$

méthane — chlorure de méthyle — chloroforme — chloropicrine — phosgène, etc.

Il est également évident qu'on peut rattacher les hydrocarbures au type du méthane. Il est intéressant de signaler que jusqu'en 1860 les chimistes étaient convaincus que le composé C_2H_2 pouvait exister sous forme de deux isomères:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}$$

hydrure d'éthyle — diméthyle

C'est ainsi qu'on reconnut pour la première fois que les composés organiques avaient des propriétés analogues aux composés inorganiques, c'est-à-dire à des composés qui ont une existence réelle. Cependant, on découvrit bientôt des composés organiques dont les propriétés ne correspondaient pas à ces types simples, par exemple le glycérol dont la molécule renferme non pas un résidu aqueux OH, mais trois; la molécule de glycol qui possède deux résidus aqueux; les diamines qui se composent en quelque sorte de deux molécules d'ammoniac associées.

On dut admettre l'existence de *types multiples*:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

type d'eau double — type de chlorure d'hydrogène double — type d'eau triple

A ce stade, fut admise l'existence effective de composés organiques correspondant à l'eau double, au chlorure d'hydrogène double, etc., c'est-à-dire à des corps inorganiques n'existant pas réellement.

Puis on découvrit de nouveaux composés organiques plus complexes, qu'il fallut rattacher à deux types différents, par exemple l'acide chloracétique qui entre en réaction tantôt suivant le type de l'eau, tantôt suivant le type du chlorure d'hydrogène. Ainsi

naquit la conception de *types mixtes*:

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

type mixte d'eau et de chlorure d'hydrogène
(exemple de l'acide chloracétique)

Par action de l'ammoniac sur l'acide chloracétique, on obtient l'acide aminoacétique que l'on doit classer comme type mixte d'eau et d'ammoniac:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad C_2H_2H\}O$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Les prototypes inorganiques de ces composés n'existent pas réellement: le type mixte d'eau et de chlorure d'hydrogène n'est pas une solution de ce dernier dans l'eau (c'est-à-dire l'acide chlorhydrique classique). Les propriétés de l'acide aminoacétique ne sont pas non plus semblables à celles d'une solution aqueuse d'ammoniac. Mais si les types initiaux n'existent pas réellement, est-il nécessaire que les formules types des composés organiques traduisent la structure réelle des molécules de ces composés?

Gerhardt et ses disciples ont répondu négativement à cette question. Les formules types sont des formules rationnelles qui ne font que souligner conventionnellement l'analogie des transformations chimiques. Comme celles-ci peuvent être nombreuses, un seul et même composé peut avoir plusieurs de ces formules. L'étude des propriétés chimiques, selon Gerhardt et ses successeurs, ne peut déterminer la structure réeelle de la molécule d'un corps.

Une telle conclusion, digne d'un agnosticisme philosophique, est d'autant plus étrange que la théorie des types, en se développant, a été pour beaucoup dans l'évolution de la compréhension réelle de la chimie.

En fait, vers 1860, on disposait des notions de base pour la création d'une théorie exacte. Au lieu des anciens équivalents, on commençait à utiliser les masses atomiques réelles; on avait découvert la notion de valence des éléments. Les travaux du savant écossais Archibald Couper et du chimistre allemand Auguste Kekule furent décisifs pour la création d'une nouvelle théorie de la chimie organique. Ils établirent que le carbone a une valence constante

dans ses composés, ils proposèrent un nouveau type de composés organiques, le type du méthane (Kekule, 1858) et montrèrent l'aptitude du carbone à former des chaînes carbonées. Cependant, ces faits et notions isolés n'avaient pas été coordonnés dans un système théorique unique et cohérent, ce qui fut réalisé par A. Boutlérov.

10. Théorie de la structure chimique. Les idées fondamentales de cette nouvelle conception ont été exposées publiquement pour la première fois par A. Boutlérov en 1861.

« *La nature chimique d'une particule complexe est déterminée par la nature des parties constituantes élémentaires, leur nombre et leur structure chimique* », telle est l'hypothèse générale de Boutlérov. Tous les atomes qui constituent les molécules d'un corps complexe réagissent entre eux; leur action mutuelle est maximale s'ils sont directement liés; elle est plus faible s'ils sont unis par l'intermédiaire d'autres atomes. La répartition de cette interaction, déterminée par l'ordre de liaison des atomes dans la molécule, est qualifiée de *structure chimique*.

Peut-on déterminer la structure chimique? Boutlérov affirme: « La possibilité de juger de la structure chimique est suffisamment prouvée par nos connaissances actuelles. »

Isomérie des composés du carbone. A la différence de la chimie minérale, le phénomène d'isomérie est particulièrement important en chimie organique.

Chez les composés carbonés, comme on l'a déjà montré, une seule et même formule moléculaire correspond non pas à un mais à plusieurs composés aux propriétés physiques et chimiques différentes. Ce phénomène a été découvert depuis longtemps. En 1830, Berzelius lui donna le nom d'*isomerie*. Même les composés du carbone relativement simples possèdent de nombreux isomères. Ainsi on connaît par exemple plus de 20 corps de composition $C_4H_8O_2$, qui ont des propriétés physiques et chimiques nettement distinctes et appartiennent parfois à des classes différentes; certains étant des acides (butyrique et isobutyrique) et d'autres des corps neutres (dioxanne). A la composition $C_{16}H_{12}O_2$ correspondent 80 corps. On pourrait citer une infinité d'exemples.

La théorie de la structure chimique de Boutlérov a permis d'expliquer correctement les causes de l'isomérie.

Considérant le phénomène d'isomérie, Boutlérov montra qu'à égalité de composition moléculaire, le mode d'enchaînement des atomes varie dans les molécules des isomères. Autrement dit, la diversité de l'ordre des liaisons dans la molécule est à l'origine de l'isomérie.

Méthodes fondamentales de détermination de la structure chimique. A l'opposé des partisans de la théorie des types, Boutlérov affirme

que pour tout composé, une seule formule développée peut traduire toutes les propriétés du corps.

« La détermination de la structure chimique des corps ne peut, selon toute probabilité, trouver meilleure base que l'étude des procédés de formation synthétique, de préférence à température peu élevée et, en général, dans des conditions permettant de suivre l'évolution de la complication progressive de la particule chimique. » Cette étude est constamment effectuée en chimie. Dans les conditions requises, on observe naturellement la rupture d'une ou de plusieurs liaisons; il se produit une redistribution des radicaux et des résidus sans perturbation de la structure de ces derniers.

Citons des exemples caractéristiques: la préparation des hydrocarbures suivant la réaction de Wurtz (p. 50), la réaction de formation des éthers (p. 166) et esters (p. 162), les synthèses basées sur les composées organométalliques (p. 114), les synthèses avec participation de l'ester malonique (p. 255), etc.

« Les réactions analytiques peuvent également servir à déterminer la structure chimique: ainsi, par exemple, un corps subissant une certaine décomposition sous une action minime quelconque implique que les corps ou résidus (radicaux) plus simples qui en proviennent préexistaient dans la substance décomposée. »

Il faut évidemment débuter l'étude de la structure des composés naturels par une décomposition ou destruction systématique des corps complexes. C'est ainsi qu'on accède à la structure des lipides, glucides, protides, caoutchouc naturel, vitamines, antibiotiques, etc.

Il y a déjà plus de 90 ans que ces hypothèses ont été formulées. Le développement de la chimie organique n'a fait que les confirmer et les compléter. Naturellement, outre les réactions obéissant à ce *principe fondamental des moindres variations*, on en observe également d'autres qui s'accompagnent de modifications plus ou moins fortes de la structure des radicaux. Mais généralement ces perturbations obéissent également à des lois.

Boutlérov n'a pu préconiser, en son temps, l'usage intensif des méthodes de la physique: cette science ne possédait pas alors des moyens dont elle dispose aujourd'hui. Cependant, il prévoyait la possibilité d'utiliser les propriétés physiques des corps pour en déterminer la structure.

L'étude des propriétés optiques et électriques des corps organiques permet souvent à la science contemporaine non seulement de déterminer plus vite et avec plus de précision la disposition relative des atomes dans la molécule, mais encore d'établir les caractéristiques quantitatives de la résistance des liaisons entre atomes et calculer les distances interatomiques en unités absolues.

Boutlérov * était particulièrement clairvoyant en affirmant que « l'étude des propriétés physiques est extrêmement importante pour atteindre ce but (la détermination de la structure chimique) ».

Dans notre cours élémentaire, nous n'aborderons que partiellement l'application des méthodes physiques en chimie organique, détermination des moments dipolaires (p. 61), de la réfraction moléculaire (p. 81), de la rotation du plan de polarisation (p. 147).

Action réciproque des atomes dans les composés chimiques. Les caractères chimiques d'un atome quelconque et son comportement dans les réactions sont déterminés tant par sa nature que par sa position dans la molécule.

Ainsi, les atomes d'hydrogène de la molécule d'alcool méthylique diffèrent-ils sensiblement, quant à leur réactivité chimique.

Sur quatre hydrogènes un seul, l'hydrogène hydroxylique, est remplaçable par le sodium métallique:

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & | & \\ H- & C & -OH+Na \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & H & \\ & | & \\ H- & C & -ONa+H \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc} & | & \\ & H & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} & | & \\ & H & \end{array}$$

Non seulement les atomes des éléments directement liés à l'hydrogène mais également leurs voisins ont une grande influence.

L'alcool éthylique et l'acide acétique renferment des groupes hydroxyles, cependant les hydrogènes de ces groupes ont des comportements différents, ce qui est dû au fait que dans l'acide acétique il existe un atome d'oxygène voisin de l'hydroxyle:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ H- & C & - & C & -H \\ & | & & | & \\ & H & & OH & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccccc} & H & & & \\ & | & & & \\ H- & C & - & C & =O \\ & | & & | & \\ & H & & OH & \end{array}$$

Plus les atomes considérés sont proches, plus leur action réciproque est grande. Ainsi, la monochlorhydrine de glycol, de structure (I), est tout à fait stable, alors que son isomère de structure (II)

* *Alexandre Boutlérov* (1828-1886), grand théoricien russe, fut élève de Zinine puis de Claus auquel il succéda comme professeur à l'Université de Kazan. Il travailla à l'étranger, en particulier avec Wurtz dans des recherches sur l'iodure de méthylène. Son ouvrage *Introduction à l'étude de la chimie organique approfondie*, qui fut traduit en allemand, est l'exposé de sa théorie que vinrent confirmer ses travaux et ceux de ses disciples bien connus (Markovnikov, Zaïtsev, etc.): synthèse de l'isobutane, du triméthylcarbinol, de l'acide triméthylacétique, hydratation et polymérisation des oléfines, étude des alcaloïdes, etc. Il professa également à l'Université de St.-Pétersbourg et fut membre de l'Académie des Sciences.

est instable et libère spontanément du chlorure d'hydrogène:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ H- & C & - & C & -H \\ & | & & | & \\ & Cl & & OH & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ H- & C & - & C & -Cl \\ & | & & | & \\ & H & & OH & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cccc} & H & & \\ & | & & \nearrow H \\ H- & C & - & C \\ & | & & \searrow\!\!\searrow O \\ & H & & \end{array} + HCl$$

$$\text{I} \qquad\qquad\qquad \text{II}$$

En chimie, on observe constamment de nombreux exemples de l'interaction des atomes dans les molécules. Le concept de ce phénomène constitue la pierre angulaire de la théorie de Boutlérov.

Résumons les principaux points de la théorie de la structure chimique de Boutlérov.

Hypothèses initiales:

1. Les atomes et les molécules qui en sont formées existent réellement.

2. La structure des molécules d'un corps peut être déterminée expérimentalement.

Hypothèses fondamentales de la théorie:

3. Les propriétés des corps sont déterminées par leurs compositions qualitative et quantitative, ainsi que par la structure chimique de leurs molécules.

4. La structure chimique est l'ordre de liaison des atomes dans la molécule qui peut être exprimé par la formule chimique.

5. Les atomes liés dans une même molécule agissent les uns sur les autres (principe d'action réciproque). Les atomes liés directement exercent une plus forte influence que les atomes liés indirectement.

Méthodes de détermination de la structure chimique:

6. La structure chimique peut être déterminée par l'étude des transformations chimiques du corps. Au cours des processus chimiques observés dans des conditions douces, la structure des « résidus » ne varie pas (principe des moindres variations).

7. La détermination de la structure chimique peut être facilitée par les notions de constance de la valence des éléments et d'enchaînement des atomes homogènes (particulièrement C—C).

Nouvelles possibilités découvertes par la théorie:

8. L'explication réelle de l'homologie et de l'isomérie, et la prévision de nouveaux corps organiques et de leurs propriétés.

9. La création d'une classification générale des composés organiques.

10. Les lois découvertes et les généralisations effectuées sont aujourd'hui de mieux en mieux vérifiées, en fonction de l'approfondissement de nos connaissances sur la nature des liaisons chimiques.

11. Classification des composés organiques. « La classification chimique sera naturelle si elle est basée essentiellement sur l'analogie ou la différence de structure chimique des corps dont la nature est déterminée par la nature des parties constituantes, leur nombre et la structure chimique d'une particule »— telles sont, selon Boutlérov, les exigences d'une classification scientifique des corps organiques. Par conséquent, une même classe doit englober tous les composés de structure analogue.

Du point de vue chimique, les liaisons les moins actives variant peu en général lors des réactions types, sont les liaisons C — C et C — H. Le caractère chimique des composés organiques est d'abord déterminé par la présence dans la molécule d'atomes d'halogène, oxygène, azote, etc.

Ainsi les composés renfermant les groupes

```
      O           O
     //           ||
  —C          —S—OH
     \            ||
      OH          O
```

sont des acides. La présence du groupe $—NH_2$ indique qu'un corps est une base.

De tels groupes sont dits *fonctionnels.*

Ainsi, la partie la plus résistante et la moins variable d'un corps organique complexe est son radical hydrocarbure, et en particulier la chaîne carbonée (ou *squelette carboné*).

Les trois principales sections de la chimie organique sont déterminées par la structure du squelette carboné.

A. *Composés acycliques* (*aliphatiques*). Le squelette est constitué de carbones directement liés, sous la forme d'une chaîne ouverte (droite ou ramifiée):

```
                                    C
                                   /
···—C—C—C—C—···      ···—C—C—C—C—C—C—···
                             |   \
                             C    C
```

B. *Composés carbocycliques* dont les molécules renferment des chaînes carbonées à caractère cyclique:

```
  C        C                 C
 / \      / \               / \
C———C    C   C—C—C      C—C   C—C—C
         |   |            |   |   |
         C   C            C   C   C
          \ /              \ / \ /
           C                C   C
```

C. *Composés hétérocycliques* qui renferment des systèmes cycliques comprenant outre le carbone, des atomes d'autres éléments:

```
                    C           C
 C—C               / \         / \
  \/              C   C—C     C   C—N
  O               |   |       |   |   |
                  C   C       C   C   C
                   \ /         \ / \ /
                    N           C   S
```

Les composés ainsi formés ont une série de particularités caractéristiques.

A l'intérieur de chaque section, les composés se répartissent en *classes* selon leurs groupes fonctionnels.

Les composés les plus simples sont les hydrocarbures des séries saturée et non saturée.

Les composés plus complexes peuvent être considérés comme dérivant d'un hydrocarbure par substitution d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène à des atomes ou groupes d'atomes correspondants. Ainsi apparaissent les classes suivantes: composés hydroxylés (monoalcools et polyalcools) à un ou plusieurs groupes OH; composés carbonylés renfermant le groupe $\rangle C = O$ (aldéhydes et cétones); acides carboxyliques à groupe carboxyle COOH, etc.

Une même molécule de composé organique peut renfermer plusieurs groupes fonctionnels différents.

Tels sont les acides-alcools:

```
                                        H   H
                                        |   |
     H   H                              C—C
     |   |    //O                     //    \\      //O
 H—C—C—C                        H—C          C—C
     |   |    \OH                    \      /      \H
     H   OH                             C=C
                                        |   |
                                        H   OH
```

acide hydroxypropionique (lactique) — acide hydroxybenzoïque (salicylique)

Chacun de ces groupes fonctionnels, tout en conservant dans l'ensemble son caractère chimique propre, agit sur les autres groupes et subit lui-même l'action des atomes voisins.

Ainsi, la classification des composés organiques est basée sur les analogies ou différences de structure, reflétées par les formules développées; elle est génétique, c'est-à-dire qu'elle montre le développement d'un composé complexe donné à partir de l'hydrocarbure le plus simple. C'est en se référant à cette caractéristique que Schorlemmer (p. 17) définissait la chimie organique comme étant la chimie des hydrocarbures et de leurs dérivés.

PREMIÈRE PARTIE

COMPOSÉS À CHAÎNE OUVERTE (ALIPHATIQUES OU ACYCLIQUES)

CHAPITRE PREMIER

HYDROCARBURES

HYDROCARBURES SATURÉS. ALCANES C_nH_{2n+2}

On appelle hydrocarbures saturés (paraffines ou alcanes) les hydrocarbures dont les molécules possèdent des atomes de carbone liés entre eux par une liaison simple, toutes les valences non mobilisées par une liaison entre atomes de carbone étant saturées par des atomes d'hydrogène.

12. Série homologue des alcanes. Les hydrocarbures saturés les plus simples sont:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
méthane	éthane	propane	butane	pentane

Puis viennent les hydrocarbures: C_6H_{14} (hexane), C_7H_{16} (heptane), C_8H_{18} (octane), C_9H_{20} (nonane), etc., jusqu'aux plus complexes, notamment $C_{60}H_{122}$ (hexacontane) et $C_{70}H_{142}$ (heptacontane). Chaque terme de cette série diffère du précédent d'un groupe CH_2.

Les corps qui, étant de structure analogue, diffèrent les uns des autres d'un ou plusieurs groupes CH_2 sont dits *homologues.* Un groupe d'homologues constitue une *série homologue.* Nous venons de citer la série homologue des hydrocarbures saturés ou paraffines. Supposons qu'il existe un hydrocarbure saturé à chaîne non ramifiée de *n* atomes de carbone:

```
    H  H  H   H  H  H
    |  |  |   |  |  |
H—C—C—C···C—C—C—H     ou     H(CH2)nH
    |  |  |   |  |  |
    H  H  H   H  H  H
```

Chacun des atomes de carbone est lié à deux atomes d'hydrogène et de plus les deux atomes de carbone extrêmes sont encore liés à un atome d'hydrogène chacun. Par conséquent, le nombre total d'atomes d'hydrogène est égal à $2n + 2$ et la composition générale des hydrocarbures saturés peut être représentée par la formule C_nH_{2n+2}. Comme nous allons le voir, cette formule s'applique également aux hydrocarbures saturés à chaîne ramifiée.

Comparés aux autres hydrocarbures, les alcanes sont les plus riches en hydrogène ; chaque atome de carbone de la molécule d'hydrocarbure est lié au maximum d'atomes d'hydrogène, on atteint ainsi la *limite supérieure de saturation du carbone par l'hydrogène.* D'où le nom d'hydrocarbures limites ou saturés.

Les noms des hydrocarbures de cette série ont la terminaison *ane*. La première partie du nom (à partir de C_5) est la racine grecque correspondant au nombre d'atomes de carbone de la molécule : l'hydrocarbure C_5H_{12} est le pentane, C_6H_{14} l'hexane, C_7H_{16} l'heptane, C_8H_{18} l'octane, C_9H_{20} le nonane *, etc.

La variation quantitative de composition de la molécule, due à l'addition d'un groupe CH_2 au terme précédent de la série, conduit à la formation d'un corps qualitativement différent, ce qui constitue l'un des exemples les plus concrets de la loi naturelle de passage de la quantité à la qualité. Cette loi caractérise toute la chimie.

Le principal mérite de l'étude de la série homologue des paraffines revient à Schorlemmer **.

13. Radicaux hydrocarbures (alcoyles). Si on enlève de la molécule d'hydrocarbure un atome d'hydrogène, on obtient un résidu, dit *radical monovalent*. Ces radicaux ne peuvent être isolés à l'état libre ***, cependant la notion de radicaux peut servir à nommer les hydrocarbures complexes et d'autres composés organiques. Les noms des radicaux sont formés à partir des noms des hydrocarbures saturés correspondants en remplaçant la terminaison *ane* par *yle*.

Hydrocarbure		Radical	
CH_4	méthane	$-CH_3$	méthyle
C_2H_6	éthane	$-C_2H_5$	éthyle
C_3H_8	propane	$-C_3H_7$	propyle
C_4H_{10}	butane	$-C_4H_9$	butyle
C_5H_{12}	pentane	$-C_5H_{11}$ . . .	amyle
C_6H_{14}	hexane	$-C_6H_{13}$ . . .	hexyle
C_7H_{16}	heptane	$-C_7H_{15}$ . . .	heptyle

L'exception à la règle que constitue le radical C_5H_{11}, amyle, vient du fait que les radicaux les plus simples furent découverts et nommés avant les hydrocarbures correspondants. Leurs noms proviennent de ceux des alcools (méthylique, éthylique..., amylique). Pour cette raison les radicaux hydrocarbures sont souvent nommés *alcoyles* (ou *alkyles*).

* Le nonane constitue précisément, avec l'undécane (11), une exception à cette règle, puisque ces noms proviennent du latin et non pas du grec : enneane et hendécane. Cependant pour les homologues supérieurs, la racine grecque reprend ses droits, par exemple $C_{21}H_{44}$ est le heneicosane (*N.d.T.*)

** *Charles Schorlemmer* (1834-1892), né en Allemagne, travailla surtout en Angleterre. Il étudia particulièrement les hydrocarbures saturés (on lui doit la réfutation de l'« isomérie » de l'éthane).

*** On mentionnera plus loin (p. 53) la possibilité de brève existence, au cours de certaines réactions chimiques, de ce qu'on appelle « radicaux libres ».

A partir des noms des radicaux, on peut nommer de nombreux composés organiques:

CH_3I	iodure de méthyle
$C_5H_{11}Br$	bromure d'amyle
$C(CH_3)_4$	tétraméthylméthane

etc.

14. Structure des alcanes. Tout hydrocarbure saturé peut être obtenu du terme précédent de la série homologue en remplaçant un atome d'hydrogène par un méthyle; la composition de la molécule s'enrichit alors d'un groupe CH_2 (méthylène). Ainsi obtient-on l'éthane à partir du méthane, et le propane à partir de l'éthane:

```
    H            H    H          H   H   H
    |            |   /            \  |  /
H — C — H    H — C — C — H    H — C — C — C — H
    |            |   \            /  |  \
    H            H    H          H   H   H
```

méthane éthane propane

Dans les molécules de méthane et d'éthane, tous les atomes d'hydrogène sont absolument équivalents et on ne distingue pas celui qui peut être remplacé par un méthyle. Ceci provient du fait que les trois premiers termes de la série homologue des paraffines n'ont pas d'isomères.

Mais à partir de la molécule de propane, les atomes d'hydrogène cessent d'être tous équivalents. Ceux qui sont liés aux atomes de carbone extrêmes, ont une position différente de celle des atomes d'hydrogène liés à l'atome de carbone médian. Le remplacement de l'atome d'hydrogène par un méthyle dans la molécule de propane peut s'effectuer ainsi de deux façons: la substitution peut porter sur un atome d'hydrogène du carbone médian ou du carbone extrême. Dans ce dernier cas, on obtient le butane normal:

```
 H       H   H   H
  \      |   |  /
H — C — C — C — C — H
  /      |   |  \
 H       H   H   H
```

Lorsque la substitution porte sur l'atome de carbone médian, on obtient l'isobutane:

```
         H H H
          \|/
           C
 H         |    H
  \        |   /
H — C — C — C — H
  /        |   \
 H         H    H
```

La composition des deux corps s'exprime par la même formule C_4H_{10} : le butane normal et l'isobutane sont des isomères. L'isomérie du butane fut découverte en 1867 par A. Boutlérov qui synthétisa l'isobutane.

La molécule de butane normal possède deux types d'atomes d'hydrogène : les uns entrent dans la composition des groupes CH_3 disposés symétriquement aux extrémités de la chaîne, les autres dans la composition des groupes CH_2 situés au milieu de la chaîne. Aussi peut-on tirer du butane normal deux hydrocarbures de composition C_5H_{12}, le pentane normal et l'isopentane :

```
                                              H H H
                                               \|/
 H     H   H   H     H                  H    H  C     H
  \    |   |   |    /                    \   |  |    /
H—C—C—C—C—C—H                          H—C—C—C—C—H
  /    |   |   |    \                    /   |  |    \
 H     H   H   H     H                  H    H  H     H
           I                                  II
     pentane normal                       isopentane
```

Dans la molécule d'isobutane, nous rencontrons à nouveau deux espèces d'atomes d'hydrogène : neuf d'entre eux entrent dans la composition de groupes CH_3 à la disposition tout à fait identique, et sont distincts, par leur position, du dixième atome d'hydrogène. C'est pourquoi on peut également tirer de l'isobutane deux hydrocarbures :

```
        H H H                         H H H
         \|/                           \|/
 H     H  C     H              H        C      H
  \    |  |    /                \       |     /
H—C—C—C—C—H                  H—C—C—C—H
  /    |  |    \                /       |     \
 H     H  H     H              H        C      H
                                       /|\
                                      H H H
        III                             IV
     isopentane                 tétraméthylméthane
```

Sur les quatre formules développées ci-dessus, deux (II et III) sont absolument identiques. Ainsi, il existe trois isomères de l'hydrocarbure de composition C_5H_{12} effectivement connus : le pentane normal, l'isopentane et le tétraméthylméthane. La dénomination de ce dernier s'explique par le fait que le tétraméthylméthane peut être considéré comme le méthane CH_4 dans lequel tous les hydrogènes ont été remplacés par des méthyles.

Lorsqu'on passe aux homologues supérieurs de la série, le nombre d'isomères théoriquement possibles croît très rapidement :

Nombre d'atomes de carbone dans la molécule	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nombre d'isomères	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	355	803

Les formules développées ci-dessus indiquent clairement l'ordre de liaison de tous les atomes dans la molécule. En chimie organique, on utilise un autre procédé de représentation des formules de structure : on ne note par un trait que les liaisons entre atomes de carbone * :

Ethane	CH_3-CH_3
Propane	$CH_3-CH_2-CH_3$
Butane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
Pentane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Isobutane	$(CH_3)_2\!>\!CH-CH_3$
Isopentane	$(CH_3)_2\!>\!CH-CH_2-CH_3$
Tétraméthylméthane	$(CH_3)_2\!>\!C\!<\!(CH_3)_2$

Les composés à chaîne non ramifiée, tels le butane ou le pentane, sont dits à *structure normale*; si la chaîne est ramifiée (isobutane, isopentane par exemple) on parle d'*isostructure*.

L'atome de carbone lié à un atome unique de carbone est dit *primaire*; s'il est lié à deux atomes de carbone, il est *secondaire*, à trois *tertiaire* et à quatre *quaternaire*:

primaire	secondaire	tertiaire	quaternaire
$C-CH_3$	$(C)_2\!>\!CH_2$	$(C)_3\!\equiv\!CH$	$C(C)_4$

Dans les exemples ci-dessus, les atomes primaire, secondaire, etc., sont en caractères gras.

Dans les molécules d'hydrocarbures à structure normale, il n'existe que des carbones primaires et secondaires. Les molécules de composés à isostructure renferment des carbones tertiaires ou quaternaires. Dans la molécule d'isobutane, le carbone tertiaire consacre trois valences à la liaison avec trois carbones et une valence à la liaison avec un hydrogène. Chacun des carbones restants utilise une valence à la liaison avec le carbone tertiaire et les trois autres valences à la liaison avec trois hydrogènes, c'est pourquoi la molécule d'isobutane renferme un atome de carbone tertiaire et trois atomes de carbone primaire.

* Auparavant on mettait parfois des points à la place des traits, par exemple $CH_3 \cdot CH_3$.

15. Etat naturel et préparation des alcanes. Les hydrocarbures saturés sont très répandus dans la nature. Le méthane est le constituant essentiel du gaz naturel, largement utilisé dans l'industrie et dans la vie courante. Outre le méthane, le gaz naturel renferme (en moindre quantité) d'autres homologues inférieurs des hydrocarbures de la série grasse. On trouve également du méthane dans les marais, les mines de charbon, et il se forme au cours de la pyrogénation du bois, de la tourbe et des houilles.

Les alcanes existent en forte proportion dans certains types de pétroles. Les alcanes solides sont le constituant de base des bitumes, asphaltes, ozocérites (cires minérales). L'analyse spectrale prouve que le méthane est très abondant dans l'atmosphère des plus grandes planètes: Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune.

Le plus important des procédés de synthèse en laboratoire des hydrocarbures saturés est la *réaction de Wurtz* * découverte en 1854. Elle consiste à chauffer des halogénures d'alcoyle avec du sodium métallique. Citons deux exemples.

On peut préparer l'éthane C_2H_6 en faisant agir le sodium métallique sur l'iodure de méthyle:

$$H-\overset{\overset{\large H}{|}}{\underset{\underset{\large H}{|}}{C}}-\boxed{I+2Na+I}-\overset{\overset{\large H}{|}}{\underset{\underset{\large H}{|}}{C}}-H \longrightarrow H-\overset{\overset{\large H}{|}}{\underset{\underset{\large H}{|}}{C}}-\overset{\overset{\large H}{|}}{\underset{\underset{\large H}{|}}{C}}-H+2NaI$$

éthane

Les deux atomes de sodium arrachent aux deux molécules d'iodure de méthyle un atome d'iode chacun. Ainsi chaque atome de carbone a-t-il une valence libre. Celles-ci se saturent mutuellement en formant une molécule d'étane.

Le schéma de la réaction ne révèle pas son mécanisme qui est généralement bien plus complexe. Ainsi les études de P. Choryguine et d'autres chimistes ont montré que dans la réaction de Wurtz le sodium remplace d'abord l'halogène, le dérivé sodé réagissant ensuite sur l'halogénure d'alcoyle:

$$CH_3I+2Na \longrightarrow NaI+CH_3-Na$$
$$CH_3-Na+I-CH_3 \longrightarrow NaI+CH_3-CH_3$$

---

* *Adolphe Wurtz* (1817-1884), chimiste français, auteur de nombreux travaux dans le domaine de la chimie organique. Il découvrit notamment la réaction de synthèse des hydrocarbures saturés (par action du sodium métallique sur les dérivés halogénés) et la réaction de préparation et de détection des amines grasses.

Le propane C_3H_8 peut être préparé par action du sodium métallique sur un mélange d'iodure de méthyde et d'iodure d'éthyle *:

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H—C—} \\ | \\ \text{H} \end{array} \boxed{\text{I}+2\text{Na}+\text{I}} \begin{array}{c} \text{H}\ \ \text{H} \\ |\ \ \ | \\ \text{—C—C—H} \\ |\ \ \ | \\ \text{H}\ \ \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}\ \ \text{H}\ \ \text{H} \\ |\ \ \ |\ \ \ | \\ \text{H—C—C—C—H} \\ |\ \ \ |\ \ \ | \\ \text{H}\ \ \text{H}\ \ \text{H} \\ \text{propane} \end{array} + 2\text{NaI}$$

La réaction de Wurtz peut également servir à établir la structure des hydrocarbures obtenus. Nous savons que lorsque les réactions chimiques évoluent dans des conditions douces, la structure des radicaux reste invariable, la structure de l'hydrocarbure est donc déterminée par la structure des halogénures d'alcoyle choisis pour la réaction.

A titre d'exemple, citons l'établissement de la structure du butane. Comme on l'a déjà montré, on connaît deux isomères du butane C_4H_{10}, le butane normal et l'isobutane. Le premier est un gaz, condensable à —0°,5, l'autre l'est également mais à —11°,7 seulement.

Par action du sodium métallique sur l'iodure d'éthyle, on ne peut obtenir que l'hydrocarbure à structure normale:

$$\begin{array}{c} \text{H}\ \ \text{H} \\ |\ \ \ | \\ \text{H—C—C—I} \\ |\ \ \ | \\ \text{H}\ \ \text{H} \end{array} + 2\text{Na} + \begin{array}{c} \text{H}\ \ \text{H} \\ |\ \ \ | \\ \text{I—C—C—H} \\ |\ \ \ | \\ \text{H}\ \ \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}\ \ \text{H}\ \ \text{H}\ \ \text{H} \\ |\ \ \ |\ \ \ |\ \ \ | \\ \text{H—C—C—C—C—H} \\ |\ \ \ |\ \ \ |\ \ \ | \\ \text{H}\ \ \text{H}\ \ \text{H}\ \ \text{H} \end{array} + 2\text{NaI}$$

Comme le montre l'expérience, son point d'ébullition est de —0°,5. Par conséquent, l'hydrocarbure qui se condense à —11°,7 doit être l'isobutane.

16. Propriétés physiques des alcanes. Les propriétés physiques de quelques hydrocarbures saturés sont données au *Tableau 1.*

On remarque aisément que les cinq premiers hydrocarbures et l'un des isomères du pentane, le tétraméthylméthane, sont gazeux à température ordinaire, les suivants sont liquides, et à partir de $C_{16}H_{34}$, solides. Lorsque le nombre d'atomes de carbone croît, la densité relative augmente, les points de fusion et d'ébullition sont plus élevés. Les alcanes à chaîne ramifiée ont un point d'ébullition plus bas que les isomères à chaîne droite. Au contraire, le point de fusion est d'autant plus élevé que la chaîne carbonée est plus ramifiée. Ainsi, l'un des octanes, de formule $(CH_3)_3—C(CH_3)_3$, fond à + 100°,6, tandis que l'octane normal $CH_3(CH_2)_6CH_3$ fond à — 56°,8, c'est-à-dire 157°,4 plus bas.

* Il est évident qu'on peut également obtenir de l'éthane (à partir de deux molécules d'iodure de méthyle) et du butane (à partir de deux molécules d'iodure d'éthyle).

Tableau 1

Propriétés physiques des alcanes

Nom	Formule	Etat physique à température ordinaire	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	Densité relative (à l'état liquide)
Méthane	CH_4	Gaz	−182,5	−161,6	0,416 (−161,6°C)
Ethane	C_2H_6	»	−183,3	−88,6	0,5462 (−88,6°)
Propane	C_3H_8	»	−187,6	−42,1	0,5824 (−42,1°)
n-Butane	C_4H_{10}	»	−138,3	−0,5	0,5788 (20°)
Isobutane	C_4H_{10}	»	−159,6	−11,7	0,5592 (20°)
n-Pentane	C_5H_{12}	Liquide	−129,8	+36,07	0,6264 (20°)
Isopentane	C_5H_{12}	»	−159,9	+27,9	0,6199 (20°)
Tétraméthylméthane	C_5H_{12}	Gaz	−16,6	+9,5	0,613 (0°)
n-Hexane	C_6H_{14}	Liquide	−95,3	+68,7	0,6594 (20°)
n-Heptane	C_7H_{16}	»	−90,6	+98,5	0,6838 (20°)
n-Octane	C_8H_{18}	»	−56,8	+125,7	0,7028 (20°)
n-Nonane	C_9H_{20}	»	−53,6	+150,8	0,7179 (20°)
n-Décane	$C_{10}H_{22}$	»	−29,7	+174,0	0,7298 (20°)
n-Pentadécane	$C_{15}H_{32}$	»	+10	+270,5	0,7658 (20°)
n-Hexadécane	$C_{16}H_{34}$	Solide	+18	+287,1	0,7749 (20°)
n-Eicosane	$C_{20}H_{42}$	»	+36,4	+309,7	0,7777 (37,4°)
n-Hexacontane	$C_{60}H_{122}$	»	+99	+250 (sous 0,00001 mm Hg)	0,7203 (190,6°)
n-Heptacontane	$C_{70}H_{142}$	»	+105,2	+300 (sous 0,0001 mm Hg)	—

Dans la série des alcanes, les points de fusion et d'ébullition augmentent avec le poids moléculaire.

Cette hypothèse ne semble valable que pour la comparaison entre des hydrocarbures de même structure.

Le méthane et l'éthane sont inodores ainsi que les hydrocarbures supérieurs, les hydrocarbures liquides ont par contre une odeur caractéristique.

Tous les hydrocarbures sont pratiquement insolubles dans l'eau; leur densité relative est inférieure à l'unité.

17. Propriétés chimiques des alcanes. Les hydrocarbures saturés se distinguent par leur inertie chimique, c'est-à-dire qu'à température ordinaire ils ne s'oxydent pas et ne réagissent pas avec l'acide sulfurique concentré et une série d'autres réactifs. Ceci explique leur nom de paraffines (du latin *parum affinis* « peu d'affinité »). Cependant, ils entrent facilement en réaction avec le chlore et le brome, formant les dérivés halogénés correspondants. Ces réactions se produisent à la lumière solaire diffuse, même à température ordinaire.

Lorsqu'on fait agir du chlore sur le méthane, un atome de chlore arrache au méthane un atome d'hydrogène, l'autre atome de chlore remplaçant cet hydrogène. Il en résulte la formation du chlorure de méthyle et du chlorure d'hydrogène:

$$CH_3\boxed{H + Cl}-Cl \longrightarrow \underset{\text{chlorure de méthyle}}{CH_3Cl} + HCl$$

Réactions avec la participation de radicaux libres. Un mélange de chlore et d'hydrogène gazeux à température normale donne lieu, dans l'obscurité, à une réaction extrêmement lente. Elle s'accélère sous l'action de la chaleur ou de la lumière. Dans ces conditions, les molécules de chlore neutres absorbent de l'énergie thermique ou lumineuse et se désintègrent en donnant naissance à des atomes ou des radicaux libres (appelés réactifs radicalaires):

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

Le radical contient un nombre impair d'électrons dans la molécule (l'un de ses électrons est célibataire) et ne porte pas de charge électrique, autrement dit il ne constitue pas un ion. Les réactions auxquelles participent des radicaux sont dites *radicalaires*. Les atomes ou les radicaux peuvent se recombiner en une molécule Cl_2 avec dégagement d'énergie, ou bien ils peuvent agir sur une molécule d'hydrogène, un atome de chlore s'emparant d'une molécule d'hydrogène pour donner une molécule HCl et un atome libre

d'hydrogène :

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + H:H \longrightarrow H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: + H\cdot$$

L'hydrogène atomique peut à son tour attaquer une molécule de chlore en donnant une molécule de chlorure d'hydrogène et du chlore atomique, déclenchant ainsi une *réaction en chaîne qui peut provoquer une explosion.*

Une réaction analogue peut se produire entre le chlore et les hydrocarbures saturés, par exemple le méthane. Un atome libre de chlore arrache un atome d'hydrogène à une molécule de méthane, avec formation de HCl et d'un radical libre de méthyle :

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}}}:H \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:H + \cdot\overset{H}{\underset{H}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}}}:H$$

Il y a alors dégagement d'énergie qui entraîne une réaction en chaîne pouvant aboutir à l'explosion du mélange gazeux. La durée de vie du méthyle libre, comme de n'importe quel radical, ne dépasse pas quelques fractions de seconde. Les radicaux libres peuvent soit participer à une réaction de chloration avec le chlore, soit se recombiner. La chaîne des transformations radicalaires peut être brisée par la rencontre des radicaux avec d'autres radicaux ou bien avec les parois du vaisseau ou des impuretés.

La découverte et l'étude du mécanisme des réactions en chaîne (N. Sémionov et son école) ont joué un rôle primordial dans l'explication d'une série de processus photochimiques, de réactions d'oxydation, de polymérisation, etc.

Outre la formation de chlorure de méthyle, la substitution plus poussée du chlore à l'hydrogène produit un mélange de différents corps :

$$ClCH_2-\boxed{H+Cl}-Cl \longrightarrow \underset{\text{chlorure de méthylène}}{CH_2Cl_2} + HCl$$

$$Cl_2CH-\boxed{H+Cl}-Cl \longrightarrow \underset{\text{chloroforme}}{CHCl_3} + HCl$$

$$Cl_3C-\boxed{H+Cl}-Cl \longrightarrow \underset{\text{tétrachlorure de carbone}}{CCl_4} + HCl$$

A la lumière solaire directe, l'interaction du méthane et du chlore est explosive. Il se forme alors du chlorure d'hydrogène et il reste du carbone :

$$CH_4 + 2Cl_2 \longrightarrow 4HCl + C$$

Cette aptitude du chlore à se substituer à l'hydrogène dans les composés organiques fut découverte dès 1793 par l'académicien russe T. Lovitz, sur l'exemple de la préparation des acides chloracétiques (p. 261), et en 1834 elle fut exposée par le chimiste français Dumas.

L'acide sulfurique n'agit pas sur les alcanes à température ordinaire. Chauffé légèrement, l'acide sulfurique fumant peut réagir avec les hydrocarbures en formant des acides sulfoniques (p. 171). La *sulfonation* est plus facile avec les hydrocarbures saturés à isostructure (renfermant le groupe CH).

A température élevée, l'acide sulfurique agit comme un oxydant, transformant les hydrocarbures en gaz carbonique et en eau.

Dans la technique de préparation des dérivés sulfonés, on utilise souvent la *réaction de sulfochloration*. Dans une fraction kérosénique de pétrole, renfermant une grande quantité d'hydrocarbures à structure normale, on fait passer un mélange équimoléculaire de dioxyde de soufre et de chlore. On éclaire le mélange réactionnel par des lampes à mercure qui fournissent une abondante lumière de courte longueur d'onde (violette et ultraviolette). Sous l'influence de l'irradiation, la molécule de chlore se dissocie en atomes provoquant la réaction:

$$R-CH_3+SO_2+Cl_2 \longrightarrow HCl+R-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}-Cl$$

Il en résulte la formation de chlorures d'acides sulfoniques gras qui servent à la préparation de détersifs (p. 217).

L'*acide nitrique* n'a pratiquement pas d'influence sur les alcanes à température ordinaire; à chaud, il se comporte en oxydant. Cependant, comme l'a montré M. Konovalov *, l'acide nitrique dilué, à chaud et sous pression élevée, exerce une action de « nitration ». Dans le cas du méthane, on obtient presque exclusivement du nitrométhane:

$$CH_4+HO-NO_2 \longrightarrow CH_3-NO_2+H_2O$$

On prépare facilement les dérivés nitrés des hydrocarbures saturés en les traitant en phase gazeuse, à 150-175°, par le dioxyde d'azote ou la vapeur d'acide nitrique; il se produit une oxydation partielle. Il existe actuellement des usines de nitration d'hydrocarbures saturés en phase gazeuse.

Les *oxydants*, y compris le mélange sulfochromique et le permanganate de potassium, n'agissent pas, à température ordinaire, sur

* *Mikhaïl Konovalov* (1858-1906), professeur à l'Université de Moscou, étudia d'abord le pétrole et particulièrement les cycloparaffines. Puis il découvrit la réaction de nitration des hydrocarbures saturés et étudia les dérivés nitrés et leur application (préparation d'oximes, alcools, aldéhydes et cétones).

les hydrocarbures saturés à chaîne normale. Les hydrocarbures dont les molécules renferment un atome de carbone tertiaire s'oxydent plus facilement (p. 49).

A température élevée, les alcanes s'enflamment à l'air et brûlent en libérant CO_2 et H_2O :

$$CH_4+2O_2 \longrightarrow CO_2+2H_2O$$

A température moyenne, ces alcanes (surtout solides) sont oxydés par l'oxygène de l'air en formant des composés oxygénés à chaîne plus courte; par conséquent, il se produit alors non seulement une oxydation, mais aussi une dissociation des molécules d'hydrocarbures.

Les termes de la série homologue des hydrocarbures saturés ont donc une structure analogue (la molécule de chaque hydrocarbure différant de celle du précédent d'un groupe CH_2). Leur composition peut s'exprimer par une formule générale. Les termes de la série ont des propriétés analogues, qui varient régulièrement lorsque le nombre de carbones de la molécule croît. Ceci montre à quel point la notion de séries homologues est essentielle en chimie organique. Il suffit d'étudier les propriétés des principaux termes de la série homologue pour connaître les propriétés fondamentales de tous les autres. L'introduction de la notion de séries homologues comme base de la classification des corps organiques est due au savant français Gerhardt.

18. Méthane. Le méthane est souvent appelé gaz des marais, formène ou grisou. Sa formation dans les terrains marécageux s'explique par la fermentation méthanique de la cellulose, sous l'influence de certaines bactéries. La décomposition de la cellulose dans le premier estomac des ruminants est également une fermentation méthanique, c'est pourquoi l'air expiré par les animaux qui se nourrissent de cellulose renferme toujours du méthane. On le trouve également dans les gaz intestinaux et le sang, tant de l'homme que des animaux. Le gaz contenu dans les poches des gisements de houille se compose de 80-90 % de méthane. Il se forme du méthane lors de la pyrogénation du bois, de la tourbe et de la houille, on en trouve aussi dans le gaz naturel et le gaz d'éclairage.

On peut directement préparer le méthane à partir de ses éléments, à haute température * :

$$C+2H_2 \rightleftarrows CH_4$$

C'est ainsi qu'il se forme dans un arc, entre des électrodes de charbon et dans une atmosphère d'hydrogène. Si on chauffe à 475 °C, en présence d'hydrogène, du nickel finement divisé, recouvert d'une

* Réaction de Berthelot. (*N.d.T.*)

couche de noir de carbone, le mélange gazeux obtenu renferme 51% de méthane; le nickel se comporte alors comme un catalyseur.

A l'aide de ce même catalyseur, on peut réduire en méthane à 250-400° l'oxyde de carbone et le gaz carbonique *:

$$CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$$

$$CO_2+4H_2 \rightarrow CH_4+2H_2O$$

En laboratoire, on prépare facilement du méthane par fusion alcaline de l'acétate de sodium:

$$CH_3-\boxed{COONa+NaO}-H \rightarrow CH_4+Na_2CO_3$$

Un autre procédé pratique d'obtention du méthane en laboratoire est l'action de l'eau sur le carbure d'aluminium:

$$Al_4C_3+12H_2O \rightarrow 3CH_4+4Al(OH)_3$$

Le méthane est un gaz incolore et inodore, peu soluble dans l'eau, il brûle avec une faible flamme, son mélange avec l'air est explosif.

19. Caractères généraux des réactions de substitution. En examinant les réactions des hydrocarbures mentionnées ci-dessus, on peut en déduire une série de généralisations qui permettent par la suite de mieux comprendre l'évolution des réactions types. Ceci concerne d'abord les nombreuses réactions de substitution.

Il est facile d'observer que, dans ces réactions, l'un des produits obtenus est un corps inorganique quelconque, simple et très stable: HCl (chloration), NaBr (réaction de Wurtz), Na_2CO_3 (préparation du méthane à partir de l'acétate de sodium), H_2O (nitration). La formation de ces composés est responsable du dégagement d'énergie (chaleur) et par là même de l'orientation du cours de la réaction. Ainsi, la chloration du méthane est due à la grande affinité du chlore pour l'hydrogène, laquelle forme HCl, alors que CH_3Cl ainsi obtenu n'est qu'une sorte de « sous-produit » du point de vue thermodynamique.

Il est donc évident que des réactions telles que

$$CH_3+HCl \rightarrow CH_4+Cl_2$$

$$CH_3Cl+HCl \rightarrow CH_2Cl_2+H_2$$

sont impossibles pour des raisons thermodynamiques.

Pour ne pas commettre d'erreur, et afin de mieux comprendre les processus de la chimie organique, il est très important, surtout au début, d'écrire complètement les formules de tous les produits de réaction.

---

* Méthode de Sabatier-Senderens. (*N.d.T.*)

20. Nomenclature de Genève des composés organiques. Le problème de la nomenclature des composés organiques a une importance particulière due à leur nombre élevé. Le nom d'un corps organique doit être choisi de telle sorte que non seulement il indique le nombre d'atomes entrant dans la composition du corps, mais qu'il donne également une notion de la structure de sa molécule afin d'écrire facilement sa formule précise. Ainsi, la désignation « tétraméthylméthane » indique qu'il s'agit d'un corps dérivant du méthane dans lequel chacun des quatre atomes d'hydrogène est remplacé par un méthyle:

```
     H                  CH3
     |                  |
 H — C — H       CH3 — C — CH3
     |                  |
     H                  CH3
  méthane        tétraméthylméthane
```

Les noms du type « tétraméthylméthane » se rattachent à la nomenclature dite « rationnelle ». Mais les règles de formation des noms doivent être générales pour les différentes classes de composés.

La nomenclature universelle a été établie en 1822 à Genève par une Commission Internationale de représentants des sociétés chimiques. Elle reçut le nom de *nomenclature de Genève*, ou nomenclature officielle.

Précisons les principes de base de cette nomenclature.

D'après la nomenclature de Genève, les hydrocarbures saturés à chaîne normale, c'est-à-dire non ramifiée, portent les noms de méthane, éthane, propane, butane, pentane, hexane, heptane, octane, nonane, décane, etc. (noms dérivés du grec). Le nom générique de ces hydrocarbures est *alcane*. Les noms des dérivés de ces hydrocarbures se forment à partir des mêmes racines. Pour composer le nom d'un hydrocarbure quelconque à chaîne ramifiée, on le considère comme le produit de substitution d'un hydrocarbure normal; comme squelette de cet hydrocarbure, on choisit la *chaîne la plus longue* de la molécule. Ainsi, l'isoheptane:

```
CH3 — CH — CH2 — CH2 — CH2 — CH3
      |
      CH3
```

est-il considéré comme un dérivé de l'hexane (plus longue chaîne), à savoir comme le produit de remplacement de l'un des hydrogènes de l'hexane par un méthyle. Pour composer le nom de cet hydrocarbure, on numérote les atomes de carbone de la plus longue chaîne, en partant de l'extrémité la plus proche de la ramification, et on

indique par un chiffre l'atome de carbone, porteur du méthyle :

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H_3$$

De telle sorte que l'isoheptane sera, dans la nomenclature de Genève, le 3-méthylhexane.

Le tétraméthyméthane étant le produit de remplacement, dans la molécule de propane, des deux hydrogènes du carbone médian par deux groupes CH_3, son nom sera 2,2-diméthylpropane :

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{C}(CH_3)_2-\overset{3}{CH_3}$$

2,2-diméthylpropane

Les atomes de carbone qui n'appartiennent pas à la chaîne la plus longue constituent une chaîne latérale. La molécule du 2,2-diméthylpropane possède deux chaînes latérales, chacune étant constituée par un méthyle.

Les mêmes règles s'appliquent à la dénomination des dérivés halogénés. Par exemple :

$$CH_3-CH_2Cl$$

monochloréthane

$$\overset{2}{C}H_2Cl-\overset{1}{C}H_2Cl$$

1,2-dichloréthane

$$\overset{2}{C}H_3-\overset{1}{C}HCl_2$$

1,1-dichloréthane

$$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}HCl_2$$

1,1-dichloropropane

$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}Cl_2-\overset{3}{C}H_3$$

2,2-dichloropropane

$$\overset{1}{C}H_2Cl-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2Cl$$

1,3-dichloropropane

$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}Cl(CH_3)-\overset{3}{C}H_3$$

2-chloro-2-méthylpropane

$$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}Cl(CH_3)-\overset{2}{C}Cl(CH_3)-\overset{1}{C}H_3$$

2,3-dichloro-2,3-diméthylpentane

Si la chaîne n'est pas ramifiée, la numérotation part de l'extrémité de la chaîne la plus proche de l'halogène :

$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}HCl-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$$

2-chlorobutane

Il est évident qu'ainsi le nom ne change pas si la formule est écrite dans un ordre différent. Ainsi les formules :

$$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}HCl_2 \quad \text{et} \quad \overset{1}{C}HCl_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H_3$$

représentent-elles le même 1,1-dichloropropane.

Pour plus de détails sur la dénomination des corps organiques suivant la nomenclature de Genève voir p. 592.

21. Schémas de structure électronique des composés organiques. Selon la théorie de Kossel (1916), exposée dans les cours de chimie minérale, les atomes des éléments, en entrant dans un composé chimique, cèdent ou gagnent des électrons de valence. Ils acquièrent donc des charges électriques, c'est-à-dire ils deviennent des ions entourés de couches électroniques stables à huit électrons.

En désignant les électrons périphériques d'un atome par des croix, et ceux d'un autre atome par des points (l'importance des croix et des points est tout à fait identique, ils ne sont employés que pour faciliter l'exposé), on peut représenter ainsi le processus d'union du sodium au chlore :

$$\mathrm{Na}\times + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \longrightarrow \mathrm{Na}^{+} + {}_{\times}^{\cdot}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:^{-}$$

L'atome de sodium, en cédant un électron, devient un ion positif dont la couche électronique est semblable à celle du néon ; l'atome de chlore, en acquérant un électron, devient un ion négatif dont la couche électronique est semblable à celle de l'argon. L'attraction entre ions de charge différente assure leur cohésion. Le sodium manifeste une valence positive égale à l'unité, et le chlore une valence négative égale aussi à l'unité.

Une telle liaison porte le nom de *liaison hétéropolaire* (*électrovalente* ou *ionique*).

Les composés dont les molécules se composent d'ions sont dits *ioniques*.

La théorie de Kossel relative à ces composés est confirmée par tout un ensemble de faits. On a prouvé de différentes façons que le réseau cristallin de ces corps se compose d'ions et non d'atomes. Dans les solutions aqueuses des composés du type sel, il se produit une dissociation électrolytique, les ions se séparent les uns des autres et se déplacent indépendamment.

Simultanément, il existe un nombre considérable de corps dans lesquels on n'a pu déceler d'ions, qui sont donc inaptes à la dissociation électrolytique. Tels sont l'hydrogène H_2, l'oxygène O_2 et presque tous les composés organiques ; dans ces derniers, on n'a jamais réussi à déceler d'ions carbone.

La liaison caractéristique de ces composés est dite *homéopolaire* ou *covalente*.

La théorie des liaisons covalentes fut exposée pour la première fois en 1916 par Lewis. Selon elle, les molécules constituées à partir d'atomes sont stables lorsqu'il se forme un système d'électrons stable. Celui-ci s'obtient non par une perte ou un gain d'électrons, mais grâce à une structure de la molécule telle que les différents électrons

soient communs à deux atomes, chaque liaison étant formée par une paire (doublet) d'électrons communs.

Désignant comme auparavant les électrons d'un atome par des croix et ceux de l'atome voisin par des points, on obtient les schémas suivants :

```
                 H           ••            H
                 ו         :Cl:          ו ••
H:H            H×C×H     ••  ו  ••      H×C:O×H
                 ••      :Cl×C×Cl:        ו ••
                 H       ••  •×  ••        H
                            :Cl:
                             ••
hydrogène      méthane   tétrachlorure   alcool
                         de carbone      méthylique
```

qui montrent que dans ces molécules, les atomes de carbone, d'oxygène et de chlore sont entourés par huit électrons, ou, comme on dit, par des octets électroniques, chaque liaison étant réalisée par une paire d'électrons. Comme il faut une paire d'électrons par liaison covalente, l'atome ne peut fixer plus de quatre autres atomes, sinon le nombre d'électrons qui relient cet atome aux autres, dépasserait huit. La règle de l'octet s'applique bien au carbone, à l'azote et à l'oxygène. Pour certains éléments, elle comporte des exceptions, enfin elle n'est pas valable pour beaucoup d'autres.

Le caractère des corps organiques, en tant que composés non ioniques, influe sur leur réactivité et sur leurs propriétés physiques.

Les réactions entre corps ionisables se ramènent à des réactions entre ions et sont pratiquement instantanées. Les corps organiques ne sont pas ionisés, c'est pourquoi la durée des réactions auxquelles ils participent se mesure souvent non pas en secondes ou minutes mais en heures. Dans de nombreux cas, ces réactions ne sont notablement rapides qu'à température élevée.

Les forces d'attraction entre ions de signe différent, par exemple entre les ions sodium et chlore dans le cristal de chlorure de sodium, sont bien supérieures aux forces d'attraction entre molécules dans les cristaux de corps organiques. C'est pourquoi les points de fusion de la plupart des corps organiques sont bien inférieurs aux points de fusion des corps minéraux.

22. Moments dipolaires. Toute liaison covalente simple est réalisée par une paire d'électrons commune à deux atomes. Ce doublet d'électrons n'appartient dans la même mesure aux deux atomes que si ceux-ci ont des propriétés électriques équivalentes, tels les hydrogènes de la molécule d'hydrogène, ou les carbones de la molécule d'éthane.

Lorsque les atomes liés ne sont pas identiques, le couple d'électrons est déplacé vers l'un des atomes et la liaison présente, comme on dit, un caractère polaire; l'atome qui attire le plus fortement les électrons acquiert ainsi un excès de charge négative.

Si on désigne conventionnellement la polarité de la liaison par la position du couple d'électrons sur l'axe joignant les deux atomes, on obtient le schéma suivant:

C——⁑Cl	C——⁑—N	C—⁑—C	C—⁑——Hg	C⁑——Na
fortement polaire	polaire	non polaire	polaire	fortement polaire

Les liaisons d'une molécule ont ainsi des polarités différentes ce qui est une des causes des réactivités différentes des molécules.

Pour caractériser quantitativement le degré de polarité d'une liaison, on a créé la notion de moment dipolaire. Si deux charges égales mais de signe contraire $+e$ et $-e$ se trouvent à une distance l, ce système est appelé *dipôle*, et caractérisé par un *moment dipolaire* μ, produit de l'intensité de la charge e par la distance entre charges l:

$$\mu = e \cdot l$$

Dans les molécules d'hydrogène H_2 et d'azote N_2, les « centres de gravité électriques » des charges positives et négatives coïncident car les couples d'électrons communs appartiennent également aux deux atomes; ces molécules n'ont pas de moment dipolaire, elles sont non polaires.

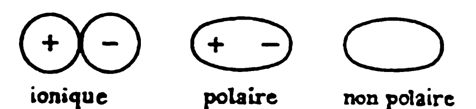


Fig. 9. Schémas de molécules

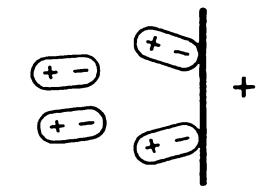
Dans les molécules de beaucoup d'autres corps, les charges positives et négatives sont disposées irrégulièrement, leurs centres de gravité électriques ne coïncident pas; ces molécules ont un moment dipolaire et sont dites polaires (fig. 9). Comme la charge d'un électron est égale à $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. (unités électrostatiques), la longueur du dipôle étant de l'ordre de grandeur du diamètre de la molécule, c'est-à-dire de 10^{-8} cm, le moment dipolaire est toujours de l'ordre de 10^{-18}. Les moments dipolaires se calculent à partir d'une relation déterminée expérimentalement entre la constante diélectrique d'un corps et la température.

Moments dipolaires de quelques corps:

	$\mu \cdot 10^{18}$		$\mu \cdot 10^{18}$
Hydrogène	0	Méthane	0
Azote	0	Ethane	0
Gaz carbonique	0	Propane	0

	$\mu \cdot 10^{18}$		$\mu \cdot 10^{18}$
Sulfure de carbone	0	Heptane	0
Sulfure d'hydrogène	1,1	Chlorure de méthyle	1,97
Dioxyde de soufre	1,61	Chlorure de méthylène	1,59
Eau	1,85	Chloroforme	0,95
Ammoniac	1,5	Tétrachlorure de carbone	0

Les molécules non polaires se trouvant dans un champ électrique, se polarisent, c'est-à-dire deviennent des dipôles. Ceci est dû au déplacement des charges dans la molécule sous l'influence des forces électriques du champ extérieur. Lorsque celles-ci cessent, les molécules redeviennent non polaires. A la différence des *dipôles permanents*, ces dipôles sont dits *induits*.



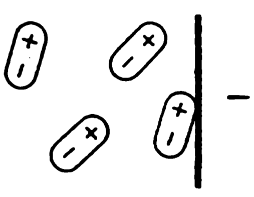


Fig. 10. Influence d'un champ extérieur sur les molécules polaires

Les molécules à moments dipolaires permanents sont également aptes à la polarisation induite. Si ces dipôles se trouvent dans un champ électrique extérieur, celui-ci exerce une influence sur leur orientation: les dipôles tendent à se tourner dans le sens des lignes de force du champ (fig. 10). Simultanément, il se produit une polarisation supplémentaire des molécules, au moment dipolaire permanent s'ajoute un moment induit.

La valeur des moments dipolaires donne une idée de la répartition des charges, et par là même de la symétrie des molécules. Dans certains cas, cette valeur indique également la disposition des atomes dans la molécule.

Citons quelques exemples.



Fig. 11. Schéma de la structure des molécules de gaz carbonique (*a*) et de sulfure de carbone (*b*)

1. Les molécules de gaz carbonique CO_2 et de sulfure de carbone CS_2 sont non polaires, elles ont donc une symétrie rectiligne (fig. 11).

2. La molécule d'eau est caractérisée par un important moment dipolaire, elle ne peut donc avoir une symétrie rectiligne. Dans cette molécule, les atomes d'hydrogène sont liés à l'atome d'oxygène de telle sorte qu'ils forment entre eux un certain angle, voisin de 110° (fig. 12).

3. Bien que la liaison C—Cl soit fortement polaire, la molécule de tétrachlorure de carbone CCl_4 est non polaire, elle a donc une structure symétrique. L'absence de moment dipolaire n'indique cependant pas si la molécule est plane ou tétraédrique.

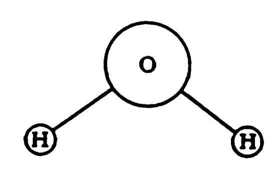


Fig. 12. Schéma de la structure d'une molécule d'eau

Lors de la description de différents composés nous donnerons fréquemment la valeur des moments dipolaires pour expliquer les propriétés des corps et la disposition des atomes dans leur molécule.

Remarquons, fait important en chimie, que les corps polaires sont solubles dans les solvants polaires et insolubles dans les solvants non polaires, alors que les corps non polaires sont solubles dans les solvants non polaires.

PÉTROLES ET GAZ NATURELS

On trouve des mélanges d'hydrocarbures à l'état naturel dans l'écorce terrestre, sous forme de *pétroles*, *gaz naturels*, *asphaltes* et *ozocérites*.

23. **Composition et état naturel du pétrole.** Le pétrole est un liquide huileux, brun foncé. Par sa composition chimique, c'est essentiellement un mélange d'hydrocarbures. Il constitue donc la principale source naturelle de ceux-ci. La composition des pétroles varie suivant les gisements, mais ils contiennent tous en quantités diverses des hydrocarbures saturés, alicycliques et aromatiques.

Dans la composition des pétroles entrent des hydrocarbures solides, liquides et gazeux. Ces derniers se dégagent sous forme de gaz naturel ou gaz de pétrole. On distingue les pétroles à base paraffinique (renfermant essentiellement des hydrocarbures liquides) et les pétroles à base asphaltique (contenant surtout des hydrocarbures solides).

Outre les hydrocarbures, les pétroles comprennent des composés oxygénés, soufrés et azotés, parfois en quantité importante.

24. **Origine du pétrole.** Plusieurs théories tentent d'expliquer l'origine du pétrole: certaines le considèrent comme le produit de transformation de corps inorganiques, d'autres de corps organiques, de résidus d'animaux et de plantes. Le premier groupe comprend la théorie de l'origine cosmique du pétrole et la théorie de D. Mendéléev.

Selon la théorie de l'origine cosmique du pétrole, les hydrocarbures qui constituent le pétrole se sont directement formés à partir du carbone et de l'hydrogène, au stade initial de la Terre. Cette théorie explique l'abondance du méthane dans l'atmosphère des grandes planètes. Selon D. Mendéléev, la formation du pétrole résul-

te de l'action de l'eau sur des carbures métalliques (en particulier sur le carbure de fer), dont se compose le noyau de la Terre. En effet, les carbures métalliques, en entrant en réaction avec l'eau ou les acides dilués, forment des hydrocarbures, essentiellement du méthane et de l'acétylène. Le carbure de fer et la fonte manganique donnent par interaction avec l'eau un mélange d'hydrocarbures liquides analogue au pétrole. Bien que ces faits semblent confirmer la théorie de Mendéléev, celle-ci est aujourd'hui presque totalement abandonnée. La présence dans le pétrole de dérivés azotés et son activité optique (p. 143) prouvent de façon déterminante l'origine organique du pétrole.

Les théories de l'origine organique du pétrole ont le plus grand nombre de partisans. Certains savants considèrent que le pétrole se forme à partir de résidus d'animaux marins, d'autres de résidus d'algues marines, d'autres encore de résidus de plantes terrestres. Engler a obtenu un mélange d'hydrocarbures liquides analogue au pétrole par distillation de la graisse de poisson sous pression. Zélinski a préparé des produits semblables en décomposant différents corps d'origine animale et végétale en présence de chlorure d'aluminium : alcools lourds (stérols), acides gras, etc. L'origine mixte, végétale et animale, a été prouvée en 1934 par Treibs qui trouva dans les 29 échantillons de pétrole qu'il étudia, des dérivés de la chlorophylle et, 20 fois moins importants, des résidus de l'hémine. On peut donc supposer que le pétrole est formé de substances animales et de substances végétales. Il est très probable que l'origine du pétrole réside dans le *plancton* * et les algues marines, se trouvant en quantités massives dans les mers et océans.

25. Produits de raffinage du pétrode et leurs applications. Le pétrole est le principal produit de préparation du combustible pour moteurs à combustion interne, ainsi que des huiles lubrifiantes. En outre, il est de plus en plus utilisé comme matière première de raffinage chimique : synthèse de solvants, alcools, acides, agents mouillants et de nombreux autres produits de valeur. Le procédé de traitement du pétrole le plus répandu est sa distillation dont les produits sont ensuite soumis à une épuration chimique pour éliminer les composés soufrés et les corps goudronneux.

Le premier jet de la distillation du pétrole est appelé *essence brute* ou *gazoline*. Par redistillation, on en tire différentes sortes d'*essence* : essences légères (aviation), essences lourdes. La fraction la plus volatile de ce jet constitue l'*éther de pétrole*. Le jet suivant, bouillant entre 150 et 300°, sert à préparer différentes sortes de *kérosène* (*pétrole lampant*). Le résidu du distillat de kérosène est

* On appelle *plancton* de très fins organismes et algues marins, qui se trouvent en général à des profondeurs de 50 à 100 m.

le *fuel-oil* (mazout) : c'est un combustible liquide pour chaudière. Par distillation du fuel, on obtient l'*huile solaire* (qui est utilisée pour préparer l'*huile de vaseline*), et différentes huiles de graissage : huiles de broche, de cylindre, de machine. Le résidu de la distillation des huiles lubrifiantes est le *brai*. On l'utilise pour les revêtements de routes (goudron). Lorsqu'on le chauffe avec de la vapeur d'eau surchauffée ou en y insufflant de l'air, le brai perd ses constituants volatils et se transforme en asphalte artificiel. Du dernier jet de distillation du pétrole on tire la *vaseline*, un mélange d'hydrocarbures solides et liquides. Certaines espèces de pétrole peuvent fournir un mélange d'hydrocarbures saturés solides dit *paraffine* .

Le développement de l'automobile et de l'aviation a provoqué une demande considérable de fractions légères du pétrole ou essences. Cependant, par distillation directe du pétrole, on arrive rarement à extraire plus de 20% d'essence. Il a donc fallu transformer les gaz de pétrole en essence.

Le gaz de pétrole est comprimé sous un faible volume et envoyé dans le serpentin d'un réfrigérant, refroidi par agents réfrigérants ou à l'eau du robinet ; on obtient ainsi une importante quantité d'essence. Pour extraire les résidus d'essence, on envoie le gaz dans des tours remplies de coke et arrosées d'huile solaire. L'huile absorbe toute l'essence qui est ensuite séparée par distillation. L'*essence de gaz* se distingue par sa faible densité relative et son point d'ébullition relativement bas. La récupération de l'essence de gaz permet d'augmenter la quantité d'essence extractible, mais n'augmente pas son rendement à partir du pétrole.

On y parvient au moyen de divers procédés de transformation chimique du pétrole, notamment par le craquage ou cracking du pétrole brut ou de ses jets de distillation.

Le craquage consiste essentiellement dans la dissociation des molécules lourdes d'hydrocarbures à points d'ébullition élevés en molécules légères des hydrocarbures à bas points d'ébullition qui forment l'essence. Ainsi, le dodécane $C_{12}H_{26}$ peut être dissocié en hexane C_6H_{14} et hexène C_6H_{12}

$$\underset{\text{Eb. } 216^\circ}{C_{12}H_{26}} \longrightarrow \underset{\text{Eb. } 69^\circ}{C_6H_{14}} + \underset{\text{Eb. } 64^\circ}{C_6H_{12}}$$

Il se produit simultanément une dissociation d'un autre type, qui aboutit à la formation de *coke de pétrole* :

$$C_{12}H_{26} \longrightarrow C_6H_{14} + C_5H_{12} + C$$

En outre, lors du craquage il se forme une grande quantité d'éthylène et d'autres oléfines légères (propylène, butylènes, amylènes).

Du point de vue technique, on distingue le *craquage thermique* et le *craquage catalytique*. Dans le premier, la dissociation des molé-

cules s'effectue à haute température (450° et plus) et sous forte pression. Les conditions dans lesquelles se déroule le processus varient suivant le pétrole brut à traiter et des produits finis à obtenir. Le *craquage en phase gazeuse* s'opère à basse pression (3 à 5 atm) à une température de 550 à 600° C. Dans le *craquage en phase liquide*, la pression monte à 20-70 atm et la température atteint 450-500°, une partie des hydrocarbures initialement présents et formés par la suite se trouvant ainsi en phase liquide.

Lors du craquage catalytique, la dissociation des hydrocarbures s'effectue sur des catalyseurs à des températures plus basses (450-500° C) que dans le craquage en phase gazeuse et à une pression atmosphérique normale. L'opération se déroule seulement en phase gazeuse, les catalyseurs les plus fréquemment employés étant divers alumosilicates. Les installations qu'exige le craquage catalytique sont plus complexes et plus coûteuses mais permettent d'extraire en plus grande quantité de l'essence de meilleure qualité.

Le plus employé des autres procédés de transformation du pétrole est le *reforming catalytique* qui provoque de complexes modifications dans la structure des molécules des hydrocarbures utilisés, sans entraîner généralement de changements dans le nombre des atomes de carbone qu'ils contiennent.

De tels procédés permettent de porter à 80 % le rendement de l'essence et c'est ainsi qu'on obtient la plus grande partie des essences produites actuellement.

En soumettant les hydrocarbures du pétrole à des transformations successives, on obtient toute une série de composés chimiques: hydrocarbures non saturés, alcools, acides, éthers, aldéhydes, etc., massivement utilisés dans l'industrie légère et pour le développement de la technique moderne. C'est ainsi que, combiné au chlore, l'éthylène donne le dichloréthane, matière première servant à la fabrication du chlorure de polyvinyle. L'hydratation de l'éthylène en présence de catalyseurs permet d'obtenir l'alcool éthylique de synthèse, matière première de l'industrie chimique. Cette réaction, due à A. Boutlérov et V. Goriaïnov, n'a rien perdu de son importance dans le domaine technique.

26. **Carburant liquide artificiel.** Etant donné le caractère limité des réserves de pétrole, dont certains pays sont dépourvus, on a cherché à obtenir un carburant liquide à partir de houilles fossiles, ou à « condenser la houille ». Une technique, très répandue dans les années 20, consistait à chauffer une suspension de houille ou de lignite dans des huiles lourdes, avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur à base de fer, vers 400°, sous 200 à 300 atm. Il se produisit ainsi une hydrogénation de la houille, c'est-à-dire l'union du carbone et de l'hydrogène, et on obtint des hydrocarbures formant un pétrole synthétique.

Un procédé très important est basé sur une réaction découverte en 1908 par E. Orlov. Celui-ci a montré qu'en faisant passer de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur des catalyseurs convenables (Ni. Pd), on obtient de l'éthylène et d'autres hydrocarbures insaturés. Se basant sur la réaction d'Orlov, en 1926, Fischer et Tropsch mirent au point la méthode de synthèse d'un carburant liquide. Ils montrèrent qu'en faisant passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur certains catalyseurs à 200-300°, on obtient des alcanes. Les catalyseurs utilisés sont des métaux du groupe VIII (dont le cobalt, le nickel et le fer) auxquels on ajoute d'autres corps.

La réaction de formation d'hydrocarbures liquides et solides de différents poids moléculaires à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène peut se traduire par les équations:

$$xCO + 2xH_2 \xrightarrow{Co,\ Ni} (CH_2)_x + xH_2O$$

$$2xCO + xH_2 \xrightarrow{Fe} (CH_2)_x + xCO_2$$

La plupart des hydrocarbures insaturés formés (p. 69), sous l'influence de ces catalyseurs, fixent partiellement l'hydrogène en donnant les hydrocarbures saturés correspondants.

L'essence synthétique obtenue suivant cette méthode, la *synthine*, est un mélange d'hydrocarbures saturés et non saturés où prédominent les chaînes normales.

27. Gaz naturels. Asphaltes. Le constituant essentiel des gaz naturels (90-98%) est le méthane qu'accompagnent en moindres quantités l'éthane, le propane, les butanes. On trouve parfois de l'hélium, jusqu'à quelques p. 100 dans certains cas.

Le gaz naturel est un combustible extrêmement précieux. Il brûle totalement, sans laisser de cendre ni former d'oxyde de carbone. Son pouvoir calorifique est très élevé (environ 11 000 à 12 000 kcal/kg), bien supérieur à celui des autres types de combustible (bois: 4 700-5 100; houille: 6 000-8 000; kérosène: 10 000 kcal/kg). Le gaz peut non seulement être utilisé dans les zones d'extraction, mais aussi être transporté par pipe-lines sur de grandes distances.

En chauffant le méthane à 1 400-1 500°, on obtient de l'hydrogène et du carbone (sous forme de noir aussi appelé carbon-black):

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$$

Ce noir de carbone est utilisé en grande quantité en peinture et comme additif dans la vulcanisation du caoutchouc.

Par oxydation catalytique partielle du gaz naturel en présence d'oxydes d'azote, on obtient le formaldéhyde:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow H-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + H_2O$$

Du formaldéhyde on peut tirer l'alcool méthylique CH_3OH (p. 136), des plastiques (p. 388), etc.

Les *asphaltes* se composent d'hydrocarbures dont les molécules renferment en général seize atomes de carbone et davantage.

L'asphalte est employé comme isolant, ainsi que pour la fabrication de laques et de couvertures bitumées; on en utilise de grandes quantités dans la construction de routes.

L'*ozocérite* (cire minérale) se compose essentiellement d'alcanes solides à chaîne ramifiée.

Comme on l'a déjà montré, les hydrocarbures à chaînes fortement ramifiées ont en général des points de fusion plus élevés que les isomères correspondants à structure normale.

L'ozocérite est presque inoxydable.

Par épuration de l'ozocérite, on obtient la *cérésine*, succédané de la cire dans la préparation du mastic pour planchers, du papier ciré et pour la fabrication de matériaux isolants.

HYDROCARBURES NON SATURÉS

On appelle hydrocarbures *non saturés* les hydrocarbures dont la molécule renferme un nombre d'atomes d'hydrogène inférieur à celui des molécules d'hydrocarbures saturés de même squelette.

Les formules générales des hydrocarbures sont:

$$\underset{\text{saturés}}{C_nH_{2n+2}} \xrightarrow{-2H} \underbrace{C_nH_{2n} \xrightarrow{-2H} C_nH_{2n-2}}_{\text{non saturés}}, \text{ etc.}$$

La série d'hydrocarbures qui diffèrent entre eux de $(2H)_n$ est dite *isologue*, par exemple:

$$C_6H_{14}, \quad C_6H_{12}, \quad C_6H_{10}, \quad C_6H_8, \quad C_6H_6 \ldots$$

Dans une telle série, le taux d'insaturation va croissant.

HYDROCARBURES A DOUBLE LIAISON. ALCÈNES (OLÉFINES) C_nH_{2n}

28. Double liaison. Les hydrocarbures dont la molécule renferme deux atomes d'hydrogène de moins que les paraffines correspondantes ont une seule double liaison. Leur formule globale est C_nH_{2n}. Le premier terme de cette série est l'éthylène * C_2H_4.

La propriété la plus caractéristique de l'éthylène est sa faculté de participer à des réactions d'addition: par exemple la molécule

* Le méthylène CH_2 n'existe pas à l'état libre. Dans toutes les réactions qui doivent s'accompagner de formation de métylène, on obtient l'hydrocarbure de composition double, l'éthylène C_2H_4.

d'éthylène peut fixer deux atomes d'halogène:

$$\underset{\text{éthylène}}{C_2H_4} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{dibrométhane}}{C_2H_4Br_2}$$

ou (en présence de catalyseurs) deux atomes d'hydrogène:

$$\underset{\text{éthylène}}{C_2H_4} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{éthane}}{C_2H_6}$$

Une autre propriété caractéristique de l'éthylène est son aptitude à l'oxydation. Par oxydation douce de l'éthylène (par exemple par le permanganate de potassium, selon la méthode de Wagner), on obtient l'éthylèneglycol :

$$C_2H_4 + (H_2O + O) = CH_2(OH) - CH_2(OH)$$

Dans la molécule d'éthane $CH_3 - CH_3$, trois des valences de chaque atome de carbone sont saturées par les valences de trois atomes d'hydrogène, la quatrième étant saturée par celle d'un autre atome de carbone. Comme la molécule d'éthylène renferme deux atomes d'hydrogène de moins que la molécule d'éthane, les atomes de carbone de la molécule d'éthylène doivent posséder deux valences libres. Deux cas sont donc possibles:

1) chaque atome de carbone possède une valence libre (formule I);

2) les deux valences libres se trouvent sur le même atome de carbone (formule II).

Enfin, on peut supposer que les valences libres des atomes de carbone se saturent mutuellement, c'est-à-dire que la molécule d'éthylène renferme une double liaison (formule III):

```
 H  H          H  H        H       H
 |  |          |  |         \     /
-C--C-      H--C--C-         C = C
 |  |          |  |         /     \
 H  H          H           H       H
   I             II           III
```

Quelle est donc la véritable formule de l'éthylène?

Il est bien évident que si la molécule d'éthylène fixe un corps quelconque, du chlore ou du brome par exemple, l'addition doit se produire soit sur les valences libres, soit sur les valences libérées à la suite de la rupture de la seconde liaison. Si la structure de l'éthylène s'exprime par les formules I et III, le corps obtenu lors de la fixation du chlore, $C_2H_4Cl_2$, doit avoir la structure:

```
    H  H
    |  |
Cl--C--C--Cl
    |  |
    H  H
```

Si l'éthylène correspond à la formule II, la fixation du chlore doit donner naissance à un corps de structure différente:

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & H & \\ & & | & & | & \\ H & - & C & - & C & - Cl \\ & & | & & | & \\ & & H & & Cl & \end{array}$$

Mais le corps obtenu par addition du chlore à l'éthylène diffère du corps formé lors de la réaction de l'aldéhyde acétique $CH_3-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ avec le pentachlorure de phosphore, dont la structure ne peut s'exprimer que par la formule CH_3-CHCl_2. Par conséquent, la molécule de dichloréthane a la structure CH_2Cl-CH_2Cl, c'est pourquoi la structure de l'éthylène ne peut correspondre à la formule II.

De plus, la molécule d'éthylène ne fixe que deux atomes d'halogène ou d'hydrogène à la fois; on n'a jamais pu observer la fixation d'un seul atome d'halogène. La formule I n'explique pas ce phénomène, et on se demande pourquoi les valences libres doivent être saturées simultanément. Il faut donc admettre que dans la molécule d'éthylène, les valences libres des atomes de carbone se saturent mutuellement, c'est-à-dire que les atomes de carbone sont liés par une double liaison:

$$\begin{array}{ccc} H\searrow & & \swarrow H \\ & C=C & \\ H\nearrow & & \nwarrow H \end{array}$$

La fixation de l'hydrogène (lorsqu'on fait passer le mélange d'éthylène et d'hydrogène sur du nickel chauffé) ou des halogènes s'opère sur la double liaison:

$$\begin{array}{ccc} H\searrow & & \swarrow H \\ & C=C & \\ H\nearrow & & \nwarrow H \end{array} + H_2 \longrightarrow \begin{array}{ccc} H\searrow & & \swarrow H \\ & H-C-C-H & \\ H\nearrow & & \nwarrow H \end{array}$$

éthylène éthane

$$\begin{array}{ccc} H\searrow & & \swarrow H \\ & C=C & \\ H\nearrow & & \nwarrow H \end{array} + Br_2 \longrightarrow \begin{array}{ccc} H\searrow & & \swarrow H \\ & H-C-C-H & \\ & \;|\quad\;\; | & \\ & Br\quad Br & \end{array}$$

éthylène dibrométhane

La structure symétrique de l'éthylène a été établie en 1868 par Boutlérov et Ossokine.

29. Nomenclture des alcènes (oléfines). De même qu'à partir du méthane on forme la série homologue des hydrocarbures saturés, alcanes (paraffines), l'éthylène engendre la série homologue des

hydrocarbures éthyléniques ou *alcènes* (*oléfines* *). Chaque terme de cette série diffère du précédent et du suivant d'un groupe CH_2. Dans la molécule d'éthylène, tous les atomes d'hydrogène sont équivalents. Le remplacement d'un atome d'hydrogène quelconque par un méthyle ne peut donc conduire qu'à un seul hydrocarbure: le méthyléthylène $CH_2=CH-CH_3$. Il possède trois sortes d'atomes d'hydrogène, on peut donc, en remplaçant un atome d'hydrogène par un groupe CH_3, en tirer trois oléfines: l'éthyléthylène $CH_2=CH-CH_2-CH_3$, le diméthyléthylène symétrique $CH_3-CH=CH-CH_3$ et le diméthyléthylène asymétrique $\begin{matrix}CH_3\diagdown \\ C=CH_2. \\ CH_3\diagup\end{matrix}$

Ces trois hydrocarbures sont isomères. Les isoméries de l'éthyléthylène et du diméthyléthylène symétrique sont dues à la différence de position de la double liaison entre les atomes de carbone de la chaîne normale. Le troisième isomère, à la différence des deux précédents, a une chaîne ramifiée. Le nombre d'isomères possibles est encore plus grand pour l'amylène (pentène) C_5H_{10} et l'hexène C_6H_{12}.

Primitivement, les noms des hydrocarbures éthyléniques provenaient des noms des alcools à même chaîne carbonée: alcool éthylique — éthylène, alcool amylique — amylène. Pour désigner les isomères, on utilise souvent des noms qui rappellent l'origine des hydrocarbures éthyléniques: remplacement d'un hydrogène de l'éthylène par un alcoyle, par exemple:

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown \\ CH-CH=CH_2 \\ CH_3\diagup\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}CH_3\diagdown \\ C=CH_2 \\ CH_3\diagup\end{matrix}$$

isopropyléthylène — diméthyléthylène asymétrique

D'après la nomenclature de Genève, les noms des hydrocarbures éthyléniques se terminent en *ène*: le chiffre qui suit le nom désigne le numéro du premier carbone qui porte une double liaison. On commence la numérotation des atomes par l'extrémité la plus proche de la double liaison.

éthène	$CH_2=CH_2$
propène	$CH_2=CH-CH_3$
butène-1	$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$
butène-2	$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_3$
2-méthylpropène-1	$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}(CH_3)=\overset{1}{C}H_2$

* Le chlorure d'éthylène, préparé pour la première fois en Hollande au XVIII[e] siècle, qui se présente comme un liquide huileux, a été nommé «liqueur des Hollandais». D'où le nom de l'éthylène: « gaz oléogène ».

Le nom générique des hydrocarbures éthyléniques est: *alcènes*. Certains radicaux des alcènes portent des noms traditionnels dérivés des noms des alcools:

$CH_2{=}CH{-}$ vinyle

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$ allyle

30. Procédés de préparation et structure des alcènes (oléfines).

1. Les alcènes se forment lors de la pyrogénation de nombreux corps organiques. C'est pourquoi on les trouve dans le gaz de coke et les gaz de craquage du pétrole (en phase liquide ceux-ci renferment 15 % d'hydrocarbures insaturés, le rendement du gaz est d'environ 8 % en poids de la matière première).

2. Les alcènes se préparent à partir des alcools, par élimination d'une molécule d'eau à l'aide d'agents déshydratants ou par décomposition des vapeurs de l'alcool correspondant à haute température en présence de catalyseurs (Al_2O_3, etc.):

$$\underset{\boxed{\text{HOH}}}{H_2C{-}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{éthylène}}{CH_2{=}CH_2} + H_2O$$

3. Un procédé de préparation des alcènes particulièrement important est l'action d'une solution concentrée de potasse caustique dans l'alcool éthylique ou méthylique sur les dérivés halogénés des hydrocarbures saturés. Alors que sous l'influence d'une solution aqueuse d'alcali, l'halogène est remplacé par l'hydroxyle, ce qui donne un alcool

$$C_3H_7\boxed{I+K}OH \longrightarrow C_3H_7{-}OH + KI$$

sous l'influence d'une solution de potasse alcoolique, on observe l'élimination d'une molécule d'halogénure d'hydrogène et la formation d'oléfines:

$$\underset{\text{iodure de propyle}}{\underset{\boxed{\text{I}\quad\text{H}}}{H_2C{-}CH}{-}CH_3} + KOH \longrightarrow \underset{\text{propylène}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} + KI + H_2O$$

$$\underset{\text{iodure d'isopropyle}}{\underset{\boxed{\text{H}\quad\text{I}}}{H_2C{-}CH}{-}CH_3} + KOH \longrightarrow \underset{\text{propylène}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} + KI + H_2O$$

Dans ce cas, l'iode se fixe sur le potassium et l'hydrogène de l'atome

Tableau 2

Propriétés physiques des alcènes

Nom	Formule	Etat physique à température normale	Fus. °C	Eb. °C	Densité relative (à l'état liquide)
Ethylène ou éthène	$CH_2=CH_2$	Gaz	−169,2	−103,7	0,570 (au point d'ébul.)
n-Propylène ou propène . .	$CH_3-CH=CH_2$	»	−185,2	−47,7	1,5139 (au point d'ébul.)
Butylène ou butène-1 . .	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	»	−185,3	−6,3	0,5951 (au point d'ébul.)
Isobutylène ou 2-méthylpropène-1	$(CH_3)_2C=CH_2$	»	−140,3	−6,9	0,5942 (au point d'ébul.)
Propyléthylène ou pentène-1	$CH_3CH_2-CH_2CH=CH_2$	Liquide	−165,2	+30,0	0,6405
Méthyléthyléthylène asymétrique ou 2-méthylbutène-1	$C_2H_5-C(CH_3)=CH_2$	»	−137,5	31,2	0,6504
n-Octadécylène ou octadécène-1	$CH_3(CH_2)_{15}CH=CH_2$	Solide	+17,6	314,8	0,7888

de carbone voisin sur l'hydroxyle de la base. C'est une règle générale: l'hydrogène et l'halogène éliminés proviennent de deux atomes de carbone voisins.

31. Propriétés physiques et chimiques des alcènes (oléfines). L'éthylène, le propylène et le butylène sont des gaz; les termes suivants de la série homologue sont des liquides, puis des solides à partir de $C_{18}H_{36}$ (*Tableau* 2). Les alcènes ont une densité relative plus élevée que les alcanes correspondants. Comme pour ces derniers, un accroissement du nombre de carbones dans la molécule augmente la densité relative et les points de fusion et d'ébullition des oléfines. Les oléfines à double liaison en extrémité de chaîne ont un point d'ébullition plus bas: 20°,1 pour le 3-méthylbutène-1; 38°,6 pour le 2-méthylbutène-2; 101°,4 pour le 2,4,4-triméthylpentène-1 et 104°,9 pour le 2,4,4-triméthylpentène-2.

Dans la série des oléfines comme dans celle des hydrocarbures saturés, l'élévation des points de fusion et d'ébullition est fonction de l'augmentation de la masse moléculaire. Comme les autres hydrocarbures, les alcènes sont peu solubles dans l'eau. Les vapeurs d'oléfines ont une odeur caractéristique.

Les oléfines sont des composés extrêmement réactifs. Les carbones liés par la double liaison participent à la quasi-totalité des réactions. La propriété la plus caractéristique des oléfines est leur aptitude aux réactions d'addition dans lesquelles la liaison multiple est rompue, et les différents atomes ou groupements se fixent sur les valences du carbone ainsi libérées.

1. A 150-200°, en présence de nickel finement divisé, les oléfines fixent l'*hydrogène* (*réaction de Sabatier*), à raison d'une molécule d'oléfine pour deux atomes d'hydrogène:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow \underset{\text{éthane}}{CH_3{-}CH_3}$$

En présence de poudre de platine ou de palladium, cette réaction se produit également à température ordinaire. La réaction de fixation de l'hydrogène sur les hydrocarbures non saturés s'appelle *hydrogénation.*

2. Les oléfines fixent aisément les *halogènes*, surtout le chlore et le brome, à raison de deux atomes d'halogène par double liaison:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-dibromopropane}}{CH_2Br{-}CHBr{-}CH_3}$$

Cette réaction sert à déterminer qualitativement et quantitativement les doubles liaisons.

3. Les oléfines fixent très facilement les *halogénures d'hydrogène* (une molécule d'halogénure d'hydrogène par molécule d'oléfine):

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + H{-}I \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

iodure d'isopropyle

L'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone le plus hydrogéné. Cette loi fut découverte par V. Markovnikov * et s'appelle *règle de Markovnikov.*

La règle de Markovnikov n'a pas une valeur absolue. Dans certains cas, par exemple en présence de corps à caractère peroxydique **, la fixation du bromure d'hydrogène s'effectue contrairement à cette règle. Ainsi, le bromure de vinyle $CH_2 = CHBr_2$, en l'absence de peroxyde, fixe le bromure d'hydrogène en ne formant que de 1,1-dibrométhane $CH_3{-}CHBr_2$, c'est-à-dire obéit à la règle de Markovnikov, alors qu'en présence de peroxydes, il forme essentiellement du 1,2-dibrométhane $CH_2Br{-}CH_2Br$.

4. Les oléfines réagissent avec l'*acide sulfurique* concentré en formant des éthers acides:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + H{-}O{-}SO_2{-}OH \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}{-}O{-}SO_2{-}OH$$

acide éthylsulfurique

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{\|}{C}}H + H{-}O{-}SO_3H \rightarrow CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H{-}OSO_3H$$

acide isopropylsulfurique

Dans ce cas, l'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné.

Les acides alcoylsulfuriques peuvent être considérés comme dérivant de l'acide sulfurique dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par un alcoyle. En traitant les acides alcoylsulfuriques par

---

* *Vladimir Markovnikov* (1838-1904), disciple de Boutlérov, est particulièrement connu pour ses études de la réaction d'addition des halogénures d'hydrogène aux oléfines. C'est lui qui prouva le caractère naphténique des pétroles caucasiens.

** Il s'agit de l'effet Kharash (qu'on peut combattre à l'aide d'« antioxygènes »). (*N.d.T.*)

l'eau, on obtient des alcools:

$$HO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O-\boxed{CH_2-CH_3+H-O}-H \rightarrow CH_3-CH_2-OH+H_2SO_4$$

$$HO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O-\boxed{CH(CH_3)_2 \quad +H-O}-H \rightarrow (CH_3)_2CH-OH+H_2SO_4$$

On utilise cette réaction dans la préparation industrielle des alcools à partir des oléfines que contiennent les gaz de coke et de craquage du pétrole. Il est curieux de signaler que dès 1873, A. Boutlérov et V. Goriaïnov montraient que l'acide sulfurique absorbe facilement l'éthylène vers 160°, et considéraient ce fait comme « susceptible d'acquérir dans l'avenir une importance pratique; si on réussissait à découvrir un procédé peu coûteux de préparation de l'éthylène, celui-ci constituerait alors une matière première pour la fabrication de l'alcool ». A l'heure actuelle, les gaz de craquage sont largement utilisés pour la synthèse de nombreux produits de valeur.

5. Les oléfines fixent l'acide *hypochloreux* ; un atome de carbone (le moins hydrogéné) recevant l'hydroxyle, et l'autre le chlore:

$$CH_3-CH=CH_2+HO-Cl \rightarrow \underset{\text{propylènechlorhydrine}}{CH_3-CHOH-CH_2Cl}$$

6. L'action de l'*ozone* sur une solution d'oléfines dans le tétrachlorure de carbone conduit à la formation d'*ozonides*:

$$R-CH=CH-R'+O_3 \rightarrow R-\overset{\diagup O \diagdown}{CH \quad CH}-R' \text{ (CH et CH reliés par } O-O\text{)}$$

$$R-CH=C\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} +O_3 \rightarrow R-\overset{\diagup O \diagdown}{CH \quad C}\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} \text{ (CH et C reliés par } O-O\text{)}$$

Comme il est facile de le voir d'après ces formules, l'ozone provoque la rupture de la chaîne carbonée. (R, R', R" désignent les différents radicaux hydrocarbures. On peut par exemple remplacer R par CH_3 et R' par C_2H_5, ou R par C_3H_7 et R" par C_5H_{11}, le caractère de la réaction n'en sera pas modifié. Nous rencontrerons souvent

par la suite ce procédé d'écriture des formules chimiques systématisé.)

Sous l'action de l'eau, les ozonides se dissocient en formant du peroxyde d'hydrogène et des aldéhydes ou cétones :

$$R-CH(O_3)CH-R' + H_2O \longrightarrow R-C{\overset{O}{\underset{H}{}}} + R'-C{\overset{O}{\underset{H}{}}} + H_2O_2$$

$$R-CH(O_3)C{\overset{R'}{\underset{R''}{}}} + H_2O \longrightarrow R-C{\overset{O}{\underset{H}{}}} + O=C{\overset{R'}{\underset{R''}{}}} + H_2O_2$$

Si, dans la molécule soumise à l'ozonisation, le carbone de la double liaison est lié à un hydrogène, on obtient un aldéhyde; si le carbone ne porte aucun hydrogène, il se forme une cétone. Comme la rupture de la molécule se produit à l'emplacement de la double liaison, on peut, en étudiant les produits d'oxydation, déterminer cet emplacement. Voici, à titre d'exemple, l'oxydation des trois butènes isomères:

1) $$CH_2=CH-CH_2-CH_3+O_3 \rightarrow H_2C(-O-)(O-O)CH-CH_2-CH_3$$

$$H_2C(-O-)(O-O)CH-CH_2-CH_3+H_2O \rightarrow H-C{\overset{O}{\underset{H}{}}} + CH_3-CH_2-C{\overset{O}{\underset{H}{}}} + H_2O_2$$

aldéhyde formique — aldéhyde propionique

2) $$CH_3-CH=CH-CH_3+O_3 \rightarrow CH_3-HC(-O-)(O-O)CH-CH_3$$

$$CH_3-HC(-O-)(O-O)CH-CH_3+H_2O \rightarrow 2CH_3-C{\overset{O}{\underset{H}{}}} + H_2O_2$$

aldéhyde acétique

3)

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C=CH_2 + O_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad\quad | \\ O - O \end{matrix} CH_2$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad\quad | \\ O - O \end{matrix} CH_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{acétone}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CO} + \underset{\text{aldéhyde formique}}{H-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}} + H_2O_2$$

Comme le montre ce schéma, on obtient par oxydation: 1) les aldéhydes formique et propionique ; 2) l'aldéhyde acétique ; 3) l'aldéhyde formique et l'acétone.

7. L'oxydation douce des oléfines par une solution aqueuse de permanganate de potassium conduit à la fixation de l'oxygène et de l'eau sur la double liaison :

$$CH_2{=}CH + (H_2O + O) \longrightarrow \underset{\text{éthylèneglycol}}{CH_2(OH)-CH_2(OH)}$$

On obtient des glycols, c'est-à-dire des alcools dont la molécule renferme deux hydroxyles.

Cette réaction fut découverte par E. Wagner *.

L'oxydation plus poussée des oléfines conduit à la scission de la molécule suivant la double liaison :

$$\underset{\text{oléfine}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C=CH-CH_3} \xrightarrow{2O} \underset{\text{cétone}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CO} + \underset{\text{aldéhyde}}{CH_3CHO}$$

8. Les molécules d'une même oléfine peuvent se fixer l'une sur l'autre. Ainsi le butylène forme-t-il les hydrocarbures C_8H_{16}, $C_{12}H_{24}$, etc.

La soudure de plusieurs molécules identiques en une seule, plus complexe, s'appelle *polymérisation*, et le corps formé *polymère*.

L'addition de deux molécules identiques constitue un *dimère* :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C=CH_2 + H-CH=C \langle \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{2,2,4-triméthylpentène-3}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle \begin{matrix} C-CH_3 \\ | \\ CH=C \langle \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix}}$$

* *Egor Wagner* (1849-1903), de l'école de chimie de Kazan, fut le disciple de A. Zaïtsev. Il travailla à Pétersbourg et à Varsovie. Il est notamment connu par ses travaux sur les composés insaturés et des terpènes.

Cette dimension, par l'intermédiaire de la double liaison, consiste en fixation d'un hydrogène de la seconde molécule sur le carbone le plus hydrogéné de la première, l'autre carbone fixant le reste de la seconde molécule.

Cette réaction a lieu en présence d'acide sulfurique, de chlorure de zinc et d'autres corps. Sous l'action de l'acide sulfurique, il se forme un produit intermédiaire, l'*acide butylsulfurique*

$$(CH_3)_2C=CH_2+H-O-SO_2-OH \longrightarrow (CH_3)_2C(CH_3)-O-SO_2-OH$$

qui réagit avec une seconde molécule d'hydrocarbure:

$$(CH_3)_3C-\boxed{OSO_2OH+H}-CH=C(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_3C-CH=C(CH_3)_2+H_2SO_4$$

On trouve l'isobutylène (2-méthylpropène) dans les gaz de craquage du pétrole. Le dimère de l'isobutylène, obtenu par polymérisation, se transforme, sous l'action de l'hydrogène en présence de catalyseurs, en 2,2,4-triméthylpentane, nommé *isooctane* en pratique:

$$(CH_3)_3C-CH=C(CH_3)_2+H_2 \longrightarrow \underset{\text{isooctane}}{(CH_3)_3C-CH_2-CH(CH_3)_2}$$

La préparation industrielle de l'isooctane est d'une grande importance économique, car on utilise celui-ci comme additif de l'essence, afin d'obtenir un combustible de haute qualité, dit *à indice d'octane élevé*, pour les moteurs à combustion interne.

En effet, dans les cylindres des moteurs à combustion interne, il peut se produire une *détonation*, c'est-à-dire une décomposition instantanée prématurée des molécules de carburant dès le début de la compression, donc avant que soit atteint le point mort inférieur du piston. La détonation, à la différence de la combustion normale, n'est pas provoquée par une étincelle électrique de la bougie d'allumage du moteur mais par la température élevée due à la forte compression du mélange gazeux par le piston. Lorsqu'il y a détonation, les vapeurs de carburant ne brûlent pas totalement, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène se dégagent, un nuage de fumée s'échappe, le moteur émet un bruit caractéristique (connu sous le nom de « cognage »). Tout ceci conduit à une usure prématurée, et en cas de forte détonation, détériore le moteur. Moins un carburant est apte à la détonation, plus la compression du mélange carburant par le piston peut être forte et plus la puissance développable par le moteur, donc le rendement du carburant, sont élevés. On évalue le pouvoir antidétonant de l'essence en l'employant dans des moteurs spéciaux à taux de compression variable, et on l'exprime en unités conventionnelles ou *indices d'octane*. On considère que l'indice d'octane de l'isooctane égale 100, celui de l'heptane normal

égalant zéro, l'indice d'octane d'un mélange de 80 % d'isooctane et de 20 % d'heptane normal étant égal à 80, etc. Puis on compare le pouvoir détonant de ces mélanges et celui de l'essence étudiée; la qualité de l'essence est évaluée par l'indice d'octane, c'est-à-dire par le pourcentage d'isooctane dans un mélange de ce dernier avec l'heptane normal tel qu'il ait le même pouvoir détonant que l'essence étudiée. Si ce mélange renferme 85 % d'isooctane par exemple, on considère que l'indice d'octane de l'essence est égal à 85. Si l'indice d'octane d'un combustible est de 115 par exemple, ceci signifie que pour en tirer une essence dont l'indice d'octane soit égal à 100, il faut y ajouter 15 % d'heptane.

Plus l'indice d'octane d'un carburant pour moteurs à combustion interne est élevé, meilleure est sa qualité. L'addition d'isooctane à l'essence augmente la puissance et le rendement des moteurs. Un autre procédé d'augmentation de l'indice d'octane d'un carburant est l'addition de faibles quantités d'un antidétonant quelconque, en particulier le plomb tétraéthyle (p. 114).

Le problème des carburants à indice d'octane élevé se posa notamment pour l'aviation avant l'apparition des moteurs à réaction, mais il a gardé son importance pour les moteurs à combustion interne d'avion et d'automobile.

L'indice d'octane dépend de la structure de l'hydrocarbure. Chez les paraffines à chaîne normale, il est plus faible que chez les paraffines correspondantes à chaîne ramifiée, les oléfines et hydrocarbures cycliques. Par exemple, l'indice d'octane du *n*-hexane est de 40, tandis que chez ses isomères, le 3-méthylpentane et le 2,2-diméthylbutane, il atteint respectivement 80 et 120; l'indice d'octane du cyclohexane est de 80, celui du benzène de 100. Le mélange d'isooctane, d'essence et de néohexane (2,2-diméthylbutane) a un indice d'octane de 115 (l'indice d'octane de l'essence de distillation directe est de 40-60).

La double liaison est la zone la plus active de la molécule, celle où s'exerce en premier lieu l'influence des réactifs.

La réaction qualitative suivante est très caractéristique des hydrocarbures insaturés: une goutte de brome, ajoutée à une oléfine, se décolore instantanément. De même l'eau de brome, en présence de corps dont la molécule renferme des doubles liaisons, se décolore rapidement. Le brome est un *réactif de la double liaison carbonée* et une solution diluée de permanganate de potassium et d'hydrogénocarbonate de sodium l'est également. L'agitation de cette solution avec des composés insaturés provoque sa décoloration instantanée, et il précipite des flocons bruns d'hydroxyde de manganèse (réaction de Wagner). Il faut naturellement tenir compte du fait qu'il existe des corps dépourvus de double liaison mais qui s'oxydent facilement et qui décolorent le permanganate de potassium (aldéhydes, alcools, etc.).

32. Indice de réfraction. Réfraction molaire. L'indice de réfraction de la lumière est une caractéristique importante des corps liquides.

Rappelons qu'on appelle *indice de réfraction* le rapport du sinus de l'angle d'incidence du rayon lumineux α au sinus de l'angle de réfraction β (fig. 13):

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Pour une même longueur d'onde, à température donnée, cet indi-

ce est constant et ne dépend pas de l'angle d'incidence. L'indice de réfraction d'un corps diminuant lorsque la température s'élève et que la longueur d'onde croît (du violet au rouge), il faut toujours préciser la température à laquelle la mesure a été effectuée et la longueur d'onde de la lumière utilisée. Cette dernière est indiquée soit en millimicrons (mμ), soit en angströms: (Å = 0,1 mμ), soit encore à l'aide de lettres majuscules latines, indiquant la longueur d'onde des raies du spectre solaire:

H_α (raie rouge du spectre de l'hydrogène) . . . . 656 mμ
D (raie jaune du spectre du sodium) . . . . 589 mμ
H_β (raie bleue du spectre de l'hydrogène) . . . . 486 mμ

En laboratoire, pour déterminer l'indice de réfraction, on utilise généralement un réfractomètre d'Abbe (fig. 14) ou un IRF-23 qui, éclairés par la lumière diurne ordinaire, fournissent l'indice de réfraction correspondant à la raie D (jaune) du spectre du sodium. La mesure s'effectue le plus souvent à 20°. Dans ce cas, l'indice de réfraction est désigné par n_D^{20} ou n_{589}^{20}.

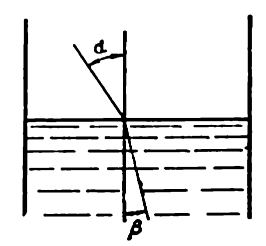


Fig. 13. Réfraction d'un rayon lumineux à la limite de deux corps transparents

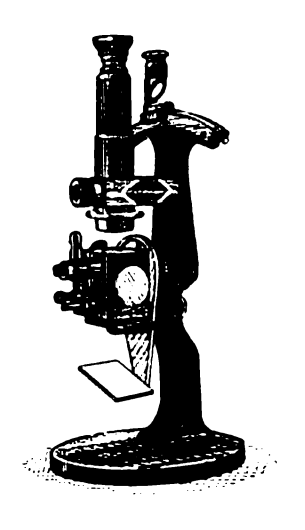


Fig. 14. Vue extérieure d'un réfractomètre

Il suffit de 2 à 3 gouttes de liquide pour mesurer avec précision l'indice de réfraction. Celui-ci dépend en grande partie de la composition des corps et de leur structure chimique.

A titre d'exemple, citons les valeurs de n_D^{20} pour quelques composés:

n-C_4H_9Cl 1,4015
n-C_4H_9Br 1,4398

n-C_4H_9I	1,4998
$(C_2H_5)_2O$	1,3497
n-C_4H_9OH	1,3991

Cette constante physique caractérise donc les corps organiques et en détermine la pureté, et permet dans de nombreux cas d'analyser des mélanges de deux corps dont les indices de réfraction diffèrent notablement.

Au cours des recherches chimiques, il est souvent très utile de considérer une constante physique complexe, liant dans une formule générale l'indice de réfraction n, la densité relative d et la masse moléculaire M. C'est ce qu'on appelle *réfraction molaire MR*:

$$MR = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$$

Pour chaque corps, la réfraction molaire est une constante, qui dépend très peu de la température, car lorsque celle-ci change, n et d varient en sens contraire et se compensent.

Il faut que n et d soient calculés à la même température. L'indice MR_D signifie que n est déterminé pour la raie D du spectre.

La réfraction molaire est fonction de la nature du corps, c'est-à-dire de sa composition et de sa structure chimique. Son intensité peut être calculée si on connaît n et d, ou en faisant la somme des réfractions atomiques qu'on détermine en étudiant les réfractions molaires de corps purs, de composition et structure connues.

Montrons comment on peut calculer les valeurs des réfractions atomiques. Dans les séries de composés homologues, par exemple la série homologue des hydrocarbures saturés, la réfraction molaire croît d'une quantité à peu près constante lorsqu'on passe d'un terme à l'autre. En tant que moyenne de plusieurs déterminations, cette valeur (pour la raie D du spectre solaire) est égale à 4,618. Il est évident que c'est la réfraction du groupe CH_2.

Pour le n-heptane C_7H_{16}, la réfraction molaire est de 34,526. Calculons en partant de cette valeur les réfractions molaires de l'hydrogène et du carbone:

$$4{,}618 \cdot 7 = 32{,}326 \qquad 34{,}526 - 32{,}326 = 2{,}200$$

Par conséquent, la réfraction molaire de l'hydrogène est égale à 1,109 et celle du carbone à 4,618—2,200 = 2,418.

On peut déterminer de la même façon les réfractions molaires d'autres éléments. On constate ainsi que celle de l'oxygène varie selon l'appartenance au groupe C=O (oxygène carbonyle), C—OH (oxygène hydroxyle) ou C—O—C (oxygène éther).

Voici les valeurs des réfractions atomiques de quelques éléments (calculées d'après la moyenne de plusieurs évaluations):

Raie *D* du sodium		Raie *D* du sodium	
C	2,418	Cl	5,967
H	1,100	Br	8,865
O		I	13,900
carbonyle	2,211	Incrément	
hydroxyle	1,643	double liaison C=C	1,733
éther	1,525	triple liaison C≡C	2,398

La réfraction molaire des composés insaturés déterminée expérimentalement est toujours plus grande que la réfraction calculée en tant que somme des réfractions atomiques. Ainsi la réfraction molaire de l'amylène C_5H_{10} est égale à 24,83, le calcul donnant 23,09. L'augmentation de la réfracion molaire due à la double liaison carbonée s'appelle *incrément de la double liaison*. La triple liaison provoque un accroissement encore plus grand de la réfraction molaire. La réfraction atomique du carbone dépend ainsi de son degré de saturation.

La détermination de la réfraction molaire joue un grand rôle dans l'identification d'un corps. La réfraction molaire constitue de plus une vérification de la validité de la formule structurale: si la réfraction molaire calculée sur la base d'une formule de structure (par la somme des réfractions atomiques et des incréments) coïncide avec la valeur trouvée expérimentalement (ou s'en approche), c'est une confirmation sérieuse de l'exactitude de la formule adoptée pour ce corps.

33. **Ethylène (éthène).** L'éthylène C_2H_4 est contenu dans le gaz de coke et de cracking du pétrole. En laboratoire, on le prépare en déshydratant l'alcool éthylique par l'acide sulfurique concentré:

$$CH_3-CH_2-OH \rightarrow CH_2=CH_2+H_2O$$

On chauffe le mélange d'alcool et d'acide sulfurique concentré. Il se forme d'abord de l'acide éthylsulfurique:

$$H-CH_2-CH_2-\boxed{OH+H}-O-SO_2-OH \xrightarrow{-H_2O}$$
$$\rightarrow H-CH_2-CH_2-O-SO_2-OH$$

qui par chauffage plus poussé se décompose en éthylène et acide sulfurique:

$$H-CH_2-CH_2-O-SO_2-OH \rightarrow CH_2=CH_2+H_2SO_4$$

Outre l'éthylène, il se forme d'autres corps ce qui s'explique par le fait que lors du chauffage de l'acide sulfurique avec l'alcool, plusieurs réactions se déroulent simultanément. Ainsi, parallèlement

à la déshydratation d'une molécule d'alcool (formation d'éthylène), on observe l'élimination d'une molécule d'eau à partir de deux molécules d'alcool, d'où il résulte la formation d'un éther simple :

$$CH_3-CH_2-OH+H-O-CH_2-CH_3 \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5+H_2O$$

Enfin l'acide sulfurique, cédant un atome d'oxygène, peut oxyder l'alcool en gaz carbonique et eau; il est alors réduit en acide sulfureux H_2SO_3 instable qui se décompose en dioxyde de soufre et eau :

$$6H_2SO_4=6H_2SO_3+6O$$
$$6H_2SO_3=6SO_2+6H_2O$$
$$C_2H_5OH+6O=2CO_2+3H_2O$$
$$\overline{C_2H_5OH+6H_2SO_4=2CO_2+6SO_2+9H_2O}$$

A la suite de l'interaction de l'acide sulfurique avec l'alcool, on obtient donc en plus de l'éthylène, un éther, du dioxyde de soufre et du gaz carbonique.

Cet exemple montre qu'un corps organique, réagissant avec d'autres corps organiques ou minéraux, peut participer à plusieurs réactions différentes dont il résulte des produits très variés. En choisissant les conditions expérimentales appropriées (température, pression, proportions relatives des corps, catalyseurs, etc.) on peut contraindre l'une de ces réactions à l'emporter sur les autres. Ainsi à 170°, l'acide éthylsulfurique se décompose en formant de l'éthylène, alors qu'à 140°, il réagit avec l'alcool éthylique en formant un éther (p. 166).

L'éthylène est un gaz, qui se condense à —103°,7 et se solidifie à —169°,2, presque insoluble dans l'eau. Il brûle avec une flamme plus vive que le méthane et forme avec l'air un mélange explosif. L'éthylène est apte à la polymérisation :

$$nC_2H \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

où n est coefficient de polymérisation (n peut atteindre et même dépasser la valeur 1 000).

Le produit de polymérisation est le *polyéthylène* (polythène)

Le polyéthylène macromoléculaire est blanc-jaune, plastique, léger, stable au gel. Ni les acides forts, y compris l'acide fluorhydrique, ni les bases ne l'attaquent.

Ces dernières années, la découverte de divers catalyseurs organométalliques a permis de produire des polymères d'éthylène solides à poids moléculaires élevés (*polythènes*) sous basse pression. L'un de ces catalyseurs dont l'usage s'est largement répandu est un système constitué par de l'aluminium triéthyle $Al(C_2H_5)_3$ et du tétrachlorure de titane $TiCl_4$. Ces deux composés entrent en interaction et donnent un solide organométallique de structure complexe qui accélère la polymérisation de l'éthylène. Le polythène qui en résulte est un

hydrocarbure saturé de structure normale, moins élastique que le produit obtenu sous pression élevée mais plus solide et résistant à des températures plus élevées.

Grâce à ses nombreuses qualités, le polythène trouve de multiples applications dans les domaines les plus variés. C'est une excellente matière isolante pour l'enrobage des câbles électriques et on l'utilise largement dans les industries du radar, de la radio, de la télévision, etc. On l'emploie pour la fabrication de tuyaux, de récipients, de plaques d'épaisseurs diverses et d'une multitude d'ustensiles de ménage.

Le polythène sert en outre de matière première pour l'obtention de sous-produits indispensables à l'industrie des matières synthétiques tels le styrène, l'oxyde d'éthylène, le chlorure de vinyle, etc.

On l'utilise également pour préparer l'alcool éthylique et une série de solvants importants. L'ypérite, gaz de combat, s'obtient par action de l'éthylène sur le chlorure de soufre (p. 172).

On a découvert enfin que les tomates, cueillies vertes et placées dans une atmosphère même à faible teneur en éthylène, mûrissent plus vite. Actuellement, l'éthylène est largement utilisé pour accélérer la maturation des fruits.

Télomérisation. La télomérisation est un intéressant procédé de polymérisation de l'éthylène découvert récemment et utilisé dans l'industrie. L'addition à un mélange d'éthylène et de CCl_4 du peroxyde de benzoyle ou de tout autre initiateur se décomposant avec formation de radicaux libres donne lieu à la réaction suivante:

$$R\cdot + CCl_4 \longrightarrow RCl + CCl_3\cdot$$

Les radicaux CCl_3 initient la polymérisation en chaîne de l'éthylène:

$$CCl_3\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CCl_3{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

$$CCl_3{-}CH_2{-}CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CCl_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2, \text{ etc.}$$

La chaîne est brisée en cas de rencontre avec une autre molécule de CCl_4:

$$CCl_3{-}(CH_2{-}CH_2)_n\cdot + CCl_4 \longrightarrow CCl_3{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}Cl + CCl_3\cdot$$

Le radical CCl_3 initie une nouvelle chaîne.

Les produits légers de polymérisation ainsi formés qui contiennent en extrémité de chaîne les restes de la molécule du solvant s'appellent *télomères*. On en a obtenu avec des valeurs $n = 2, 3, 4 \ldots 15$. Les télomères peuvent être transformés par hydrolyse ou aminolyse en acides-alcools ou acides aminés:

$$COOH(CH_2{-}CH_2)_nOH \qquad COOH(CH_2{-}CH_2)_nNH_2$$

34. Isobutylène (isobutène). $CH_2{=}C(CH_3)_2$ est un gaz incolore (qui bout à $-69°$), tiré des gaz de raffinage du pétrole. A. Boutlérov le synthétisa pour la première fois en 1868. Il se polymérise sous l'action du chlorure de zinc, du fluorure de bore, du chlorure d'alu-

minium et d'autres catalyseurs. Selon les conditions de polymérisation, on obtient des polymères de différents poids moléculaires, des liquides visqueux jusqu'aux matériaux solides élastiques. Le *polyisobutylène* (oppanol), qui a des applications techniques importantes, est un polymère solide à poids moléculaire élevé, de 100 000 à 500 000 en moyenne. Il se distingue par sa grande stabilité chimique et sa résistance à l'eau. On l'utilise pour la fabrication de feuilles de revêtement et de pellicules de protection anticorrosives.

Quant au *butyle* (ou *caoutchouc butyle*) provenant de la copolymérisation de l'isobutylène avec 2-3 % d'isoprène (p. 92), il a acquis dans l'industrie une importance primordiale. Sa remarquable imperméablité aux gaz le fait utiliser pour la fabrication de chambres à air et d'articles divers.

HYDROCARBURES A TRIPLE LIAISON. ALCYNES C_nH_{2n-2}

35. Structure et préparation des hydrocarbures acétyléniques (alcynes). Le plus simple des alcynes est l'acétylène C_2H_2 ou $H-C \equiv C-H$.

En remplaçant les hydrogènes de l'acétylène par des alcoyles, on obtient les différents termes de la série homologue des hydrocarbures à triple liaison. Leurs noms d'après la nomenclature de Genève, se terminent en *yne* :

Acétylène ou éthyne	$CH \equiv CH$
Méthylacétylène ou propyne	$CH \equiv C-CH_3$
Ethylacétylène ou butyne-1	$CH \equiv C-CH_2-CH_3$
Diméthylacétylène ou butyne-2	$CH_3-C \equiv C-CH_3$

Les molécules d'alcynes à triple liaison renfermant quatre atomes d'hydrogène de moins que les molécules d'alcanes correspondants, on peut exprimer leur composition par la formule C_nH_{2n-2}.

Il se forme des alcynes lors de la pyrogénation de nombreux corps organiques. Ils peuvent être obtenus, comme l'a montré Savitch en 1861, par élimination de deux molécules d'halogénure d'hydrogène de composés renfermant deux halogènes sur deux carbones voisins :

$$CH_2Cl-CH_2Cl+2KOH \longrightarrow CH \equiv CH+2KCl+2H_2O$$

Ces composés halogénés étant eux-mêmes formés par fixation des halogènes sur les oléfines, cette réaction permet de passer des composés à double liaison aux composés à triple liaison :

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl-CHCl-CH_3 \xrightarrow{-2HCl} CH \equiv C-CH_3$$

Les hydrocarbures acétyléniques ont été étudiés par de nombreux chimistes, notamment A. Favorski * et N. Zélinski.

36. Propriétés des hydrocarbures acétyléniques (alcynes). L'acétylène et le méthylacétylène sont des gaz, les homologues suivants des liquides, les homologues supérieurs des solides. Les alcynes ont des points de fusion plus élevés que les hydrocarbures saturés correspondants. Ainsi, le point d'ébullition du *n*-pentane est de 36°, celui du pentane-1 de 39°,7.

Les hydrocarbures acétyléniques sont plus insaturés que les hydrocarbures éthyléniques. Ils donnent donc facilement lieu à des réactions d'addition. Ils peuvent fixer quatre atomes d'hydrogène ou d'halogène ou deux molécules d'halogénure d'hydrogène.

1. Addition de *l'hydrogène*:

$$\underset{\text{acétylène}}{H-C\equiv C-H} + 2H_2 \longrightarrow \underset{\text{éthane}}{H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H}$$

2. Addition des *halogènes*:

$$\underset{\text{acétylène}}{H-C\equiv C-H} + 2Br_2 \longrightarrow \underset{\text{tétrabromure d'acétylène (1.1.2.2-tétrabrométhane)}}{H-\overset{Br}{\underset{Br}{C}}-\overset{Br}{\underset{Br}{C}}-H}$$

3. Addition des *halogénures d'hydrogène* selon la règle de Markovnikov :

$$\underset{\text{méthylacétylène}}{CH\equiv C-CH_3} + 2HCl \longrightarrow \underset{\text{2,2-dichloropropane}}{CH_3-CCl_2-CH_3}$$

4. En présence d'un catalyseur (sel de mercure divalent ou acide sulfurique), l'acétylène fixe *l'eau* en formant l'aldéhyde acétique. Cette réaction, découverte en 1881 par M. Koutchérov**, est actuellement utilisée pour la préparation industrielle de l'aldéhyde acétique qui par oxydation donne l'acide acétique. Les homologues de l'acétylène forment dans ces conditions des cétones.

---

* *Alexeï Favorski* (1860-1945), disciple de Boutlérov, étudia les hydrocarbures acétyléniques et leurs dérivés (éthers et alcools vinyliques) dont la réaction avec les cétones est à la base de la préparation de l'isoprène, matière première actuelle du caoutchouc synthétique.

** *Mikhaïl Koutchérov* (1850-1911) fut professeur à l'Institut agronomique de Pétersbourg. Ses travaux sur l'hydratation de l'acétylène furent entrepris vers 1875 et il découvrit la réaction de préparation de l'aldéhyde acétique en 1881.

Le schéma de la réaction peut s'écrire de la façon suivante:

$$H-C\equiv C-H+H-OH \longrightarrow \left[\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\right] \longrightarrow H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix}$$

aldéhyde acétique

$$H-C\equiv C-CH_3+H-OH \longrightarrow \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix}$$

acétone

Il se forme d'abord un alcool insaturé mais, comme l'a montré A. Eltékov, les composés portant un hydroxyle sur un carbone à double liaison s'isomérisent en aldéhydes ou cétones.

5. Les alcynes sont très sensibles aux oxydants. Oxydée fortement, la chaîne carbonée se rompt à l'emplacement de la triple liaison.

6. Si les alcynes portent un hydrogène sur le carbone à triple liaison, cet hydrogène peut être remplacé par un métal. Ainsi, en envoyant de l'acétylène dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent, obtient-on un précipité blanc d'acétylure d'argent $Ag-C\equiv C-Ag$. En solution ammoniacale de chlorure de cuivre, on a un précipité brun-rouge d'acétylure de cuivre. Les acétylures de cuivre et d'argent secs explosent facilement à chaud ou sous un choc.

L'action des acides sur les acétylures métalliques régénère l'acétylène

$$Ag-C\equiv C-Ag+2HNO_3 \longrightarrow H-C\equiv C-H+2AgNO_3$$

7. Les alcynes peuvent se polymériser. Ainsi l'acétylène, en présence de sels d'hémioxyde de cuivre (catalyseur), se polymérise en un produit très intéressant: le vinylacétylène $CH\equiv C-CH=CH_2$ qu'on peut considérer comme résultant du remplacement, dans l'acétylène, d'un hydrogène par un vinyle $-CH=CH_2$.

Le vinylacétylène est un semi-produit de la préparation d'un type de caoutchouc synthétique (p. 99). Son point d'ébullition est de 5°.

37. **Acétylène (éthyne).** L'acétylène C_2H_2 est un des produits de la pyrogénation de nombreux corps organiques. Sa synthèse à partir de ses éléments (production d'acétylène dans un arc électrique, entre électrodes de carbone, en atmosphère d'hydrogène), effectuée par Berthelot en 1860, fut la première synthèse d'un hydrocarbure.

Récemment encore, le seul mode d'obtention de l'acétylène était l'action de l'eau sur le carbure de calcium:

$$Ca<\!\!\begin{matrix} C \\ |\!|\!| \\ C \end{matrix} + \begin{matrix} H-OH \\ \\ H-OH \end{matrix} \longrightarrow HC\equiv CH+Ca(OH)_2$$

Cette réaction fut découverte en 1852 par Wöhler, mais elle n'acquit une utilité pratique que lorsqu'on sut obtenir du carbure de calcium par fusion de la chaux et du coke au four électrique. Actuellement, les procédés d'extraction de l'acétylène à partir des produits pétroliers et des gaz naturels ont pris une grande importance. Le méthane se transforme quasi instantanément (quelques centièmes de seconde) en acétylène sous l'action de très hautes températures (1400° C et davantage):

$$2CH_4 \longrightarrow C_2H_2+3H_2$$

La réaction est très endothermique et les techniques utilisées pour l'obtention de l'acétylène varient suivant les moyens de pyrogénation employés (arc électrique, combustion d'une partie du méthane pendant la réaction, etc.). L'acétylène est également produit à température un peu plus basse à partir d'hydrocarbures saturés, comme le propane et le butane, ou de distillats légers du pétrole. L'obtention de l'acétylène à partir d'hydrocarbures est le résultat d'une réaction complexe engendrant une foule de sous-produits, tels l'éthylène, le noir de carbone et des homologues d'acétylène. Les divers procédés employés pour la séparation et l'affinage des gaz du mélange permettent d'obtenir de l'acétylène d'une pureté satisfaisante.

L'acétylène, un gaz incolore, a une légère odeur éthérée à l'état pur. L'acétylène impur, préparé à partir de carbure, a une odeur désagréable, due à des impuretés de phosphure d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène. L'acétylène est relativement soluble dans l'eau, et se condense assez facilement en un liquide qui bout à —83°,6.

Contenant un plus fort pourcentage de carbone que l'éthylène et le méthane, l'acétylène brûle avec une flamme plus vive et plus fuligineuse que ces deux hydrocarbures. Cependant, en présence d'une grande quantité d'air, comme dans les brûleurs à acétylène, il brûle avec une flamme vive sans former de dépôt.

La combustion de l'acétylène, particulièrement dans l'oxygène, développant une température très élevée (plus élevée même que la combustion de l'hydrogène), la flamme acétylène-oxygène est utilisée dans la soudure autogène et le découpage des métaux.

L'acétylène comprimé, surtout liquéfié, se décompose facilement avec explosion même sous l'effet d'un choc minime. C'est pourquoi on le conserve et on le transporte en solution dans l'acétone sous pression dans des bouteilles d'acier. Les propriétés explosives de l'acétylène s'expliquent par le fait que c'est un corps endothermique, c'est-à-dire que sa combustion dégage plus de chaleur que la combustion de la même quantité de carbone et d'hydrogène. La décomposition de l'acétylène en carbone et hydrogène dégage 54,8 kcal par mole.

Avec l'air, l'acétylène forme des mélanges extrêmement explosifs (lorsque leur teneur en acétylène est comprise entre 3 et 82%).

L'acétylène est utilisé en grandes quantités pour un ensemble de synthèses. Par la réaction de Koutchérov, l'acétylène se transforme en aldéhyde acétique, qui donne à son tour l'acide acétique et d'autres composés. Les produits liquides tirés de l'acétylène: le *tétrachloréthane* $CHCl_2—CHCl_2$ et le *trichloréthylène* $CHCl=CCl_2$ qui s'obtient par ébullition du tétrachloréthane avec la chaux:

$$CH\equiv CH + 2Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{1,1,2,2-tétrachloréthane}}{CHCl_2-CHCl_2}$$

$$2CHCl_2-CHCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow \underset{\text{1,1,2-trichloréthylène}}{2CHCl=CCl_2} + CaCl_2 + 2H_2O$$

Ce sont des solvants supérieurs des graisses et du soufre et à la différence de nombreux solvants, ils sont peu inflammables et ne présentent pas de danger d'incendie. Ils servent à l'extraction des huiles et à la vulcanisation du caoutchouc.

On utilise des quantités très importantes d'acétylène pour la synthèse du caoutchouc (p. 95) et pour la préparation des plastiques à base de chlorure de polyvinyle (p. 112).

L'acétylène agit sur le chlorure d'arsenic $AsCl_3$, en présence de chlorure d'aluminium (catalyseur), en formant la chlorovinyldichlorarsine:

$$CH\equiv CH + ClAsCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{lewisite}}{Cl-CH=CH-As}\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

qui fut utilisée au cours de la première guerre mondiale comme vésicant sous le nom de lewisite.

La lewisite est un liquide huileux à odeur de géranium. Comme l'ypérite. elle agit sur la peau, en y formant des phlyctènes; en outre, elle est irritante et exerce une action toxique générale.

HYDROCARBURES A DEUX DOUBLES LIAISONS OU ALCADIÈNES C_nH_{2n-2}. CAOUTCHOUC

38. Structure et propriétés des hydrocarbures à deux doubles liaisons (alcadiènes). Comme chaque double liaison supprime deux hydrogènes de la molécule, et la triple liaison quatre hydrogènes, les hydrocarbures à deux doubles liaisons ont la même composition que les hydrocarbures correspondants de la série acétylénique, leur composition s'exprime donc par la formule C_nH_{2n-2}. Selon la nomenclature de Genève, ces hydrocarbures se terminent par *diène*; les chiffres qui les accompagnent indiquent le numéro des atomes de carbone porteurs de doubles liaisons.

Les plus importants hydrocarbures à deux doubles liaisons sont :

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$$

butadiène-1,3

$$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$$

2-méthylbutadiène-1,3 (isoprène)

$$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$$

diméthylbutadiène-1,3

Le butadiène, ou divinyle $CH_2=CH-CH=CH_2$ est un gaz condensable à —5°, le 2-méthylbutadiène-1,3 ou isoprène et le diméthylbutadiène sont des liquides qui bouillent respectivement à 34° et à 70°. L'isoprène se forme en grande quantité lors de la pyrogénation du caoutchouc naturel et il peut se polymériser en caoutchouc.

Dans le butadiène et l'isoprène, les doubles liaisons se répartissent entre deux atomes de carbone reliés entre eux par une liaison simple :

$$-\overset{1}{C}=\overset{2}{C}-\overset{3}{C}=\overset{4}{C}-$$

Ces systèmes de doubles liaisons sont dits *conjugués*.

Les corps à doubles liaisons conjuguées ont une caractéristique : ils peuvent participer à des réactions d'addition portant sur les premier et quatrième atomes de carbone ; il apparaît alors une double liaison entre les second et troisième atomes de carbone :

$$CH_2=CH-CH=CH_2+Br-Br \longrightarrow CH_2Br-CH=CH-CH_2Br$$

butadiène-1,3 → 1,4-dibromobutène-2

La théorie * qui explique cette particularité des composés à doubles liaisons conjuguées a été développée en 1899 par le savant allemand Thiele. Selon elle, chaque atome de carbone lié par une double liaison peut participer à la fixation, car lors de la formation d'une liaison multiple, l'affinité des atomes de carbone n'est pas utilisée totalement, mais conserve une valence résiduelle, ou partielle. Celle-ci est conventionnellement désignée par des pointillés :

$$\begin{matrix}-CH_2=CH_2-\\ \vdots \quad\quad \vdots\end{matrix}$$

Les atomes de brome sont attirés par les forces des valences partielles, la seconde liaison entre atomes de carbone se rompt et chaque valence ainsi libérée est saturée par une valence du brome.

* Dite « théorie des valences partielles ». (*N.d.T.*)

Dans la molécule de divinyle, il existe des valences partielles sur chaque atome de carbone:

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$$

Les valences partielles des second et troisième atomes de carbone se saturent l'une l'autre, il en résulte la formation d'une sorte de double liaison. Pour la distinguer de la double liaison classique. on la désigne par un arc de cercle:

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$$

Il reste encore des valences partielles ouvertes sur les premier et quatrième atomes de carbone et c'est sur eux que se fixent les atomes de brome. Il se produit alors une rupture des doubles liaisons entre les premier et deuxième ainsi qu'entre les troisième et quatrième atomes de carbone. Les valences libérées des deuxième et troisième atomes se saturent mutuellement et il apparaît entre eux une double liaison classique, chacun gardant une valence partielle:

$$CH_2Br-CH=CH-CH_2Br$$

1,4-dibromobutène-2

Il faut remarquer que la règle de Thiele n'est pas générale; dans certains cas, la fixation s'opère par la voie habituelle, c'est-à-dire sur la double liaison.

Ainsi, outre la réaction ci-dessus, on observe également:

$$CH_2-CH-CH=CH_2+Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CHBr-CH=CH_2$$

3,4-dibromobutène-1

En présence d'un excès de brome, l'halogène se fixe sur les deux doubles liaisons:

$$CH_2=CH-CH=CH_2+2Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CHBr-CHBr-CH_2Br$$

1,2,3,4-tétrabromobutane

Une propriété caractéristique des hydrocarbures à doubles liaisons conjuguées est leur aptitude à la polymérisation qui, réalisée dans certaines conditions, conduit à des corps analogues au caoutchouc.

La présence de doubles liaisons conjuguées influe fortement sur certaines propriétés physiques des corps. Ainsi la réfraction molaire des composés à liaisons conjuguées, calculée d'après les données expérimentales, est bien plus élevée que la réfraction molaire obtenue à partir de la somme des réfractions atomiques et des incréments.

Citons l'exemple des deux isomères de l'hexadiène (C_6H_{10}, masse moléculaire 82,16).

a) L'hexadiène-1,5, à deux doubles liaisons isolées, a un indice de réfraction et une densité relative de:

$$n_D^{20} = 1{,}4044; \quad d_4^{20} = 0{,}6880$$

et une réfraction molaire de:

$$MR_D = \frac{1{,}4044^2 - 1}{1{,}4044^2 + 2} \cdot \frac{82{,}16}{0{,}6880} = 29{,}12$$

b) L'hexadiène-1,3, qui possède un système de doubles liaisons conjuguées, a un indice de réfraction et une densité relative de:

$$n_D^{20} = 1{,}4384; \quad d_4^{20} = 0{,}7108$$

et une réfraction molaire de:

$$MR_D = \frac{1{,}4384^2 - 1}{1{,}4384^2 + 2} \cdot \frac{82{,}16}{0{,}7108} = 30{,}36$$

Calculons MR_D à partir des réfractions atomiques:

C_6	$2{,}418 \times 6 = 14{,}508$
H_{10}	$1{,}100 \times 10 = 11{,}000$
	$1{,}733 \times 2 = 3{,}466$
	28,974

Chez l'isomère à doubles liaisons isolées, la différence entre les valeurs de la réfraction molaire obtenues expérimentalement et à partir des réfractions atomiques est égale à 0,15, alors que dans le cas de l'isomère à doubles liaisons conjuguées, elle atteint 1,39.

Cette élévation de la réfraction molaire, appelée *exaltation*, s'observe systématiquement chez les composés à doubles liaisons conjuguées.

La réfraction molaire permet donc dans certains cas, de déterminer la structure d'un hydrocarbure insaturé.

Les conceptions modernes relatives à la structure de la double liaison et aux phénomènes de conjugaison sont exposées p. 92.

39. Caoutchouc et ses propriétés. Le caoutchouc naturel, à l'état pur, est un polymère de formule générale $(C_5H_8)_x$, provenant du suc lacté (latex) de certains végétaux tropicaux, essentiellement de l'*Hevea brasiliensis.*

Les indigènes d'Amérique du Sud appelaient le latex « caa-o-chu » ce qui signifie « bois qui pleure » d'où le nom attribué ensuite par des savants français qui l'étudièrent.

Dans le latex, le caoutchouc se trouve à l'état colloïdal. Additionné d'une faible quantité d'acide acétique coagulant, le caoutchouc

coagule en une masse homogène et se sépare du liquide. Il est ensuite laminé, séché et fumé pour le protéger des moisissures et des altérations.

Le caoutchouc est très soluble dans l'essence, le benzène, le sulfure de carbone. Il devient cassant à basse température, visqueux lorsqu'il est chauffé. Pour améliorer les propriétés mécaniques et chimiques du caoutchouc, on le *vulcanise*. La production d'articles en caoutchouc vulcanisé est effectuée à partir d'un mélange de caoutchouc et de soufre, ainsi que de « charges» : noir de fumée, craie, argile et de certains corps organiques qui servent d'accélérateurs de vulcanisation. Puis on procède à la *vulcanisation à chaud*.

Dans la *vulcanisation à froid* qu'on prodigue pour des pièces minces et de petites dimensions (tissus caoutchoutés, fins tuyaux, etc.), on traite rapidement les articles par une solution de soufre dans le sulfure de carbone ou le chlorure de soufre. Le caoutchouc à forte teneur en soufre (jusqu'à 32 %) est un corps solide inélastique dit *ébonite*; on l'utilise comme isolant en électrotechnique.

Lors de la vulcanisation, le soufre est chimiquement lié au caoutchouc. En outre, le caoutchouc vulcanisé renferme du soufre libre sous forme de très fines particules.

Le développement de l'équipement technique et l'automation de l'économie nationale ont fait du caoutchouc une matière première d'une importance extrême. Il est utilisé en grandes quantités : on en fait des pneus, des dispositifs de freinage pour les trains, des courroies de transmission, des isolations pour conducteurs électriques, des masques à gaz, des pièces de tracteurs et d'automobiles, des bottes, de nombreux articles domestiques et médicaux, certains objets de matériel de laboratoire *, etc.

La production mondiale de caoutchouc était de 200 mille tonnes en 1916; au début de la Seconde Guerre mondiale, elle atteignait déjà 1 million de tonnes environ. La majeure partie du caoutchouc naturel provient des plantations de l'Asie du Sud-Est.

40. Structure et synthèse du caoutchouc. Par sa nature chimique, le caoutchouc est un hydrocarbure insaturé macromoléculaire, constitué d'un mélange de polymères complexes. En tant que composé insaturé, le caoutchouc fixe le brome et les halogénures

---

*. Dans les laboratoires de chimie, on utilise des bouchons de caoutchouc et des tuyaux de diamètres divers pour relier les différentes parties des appareils, pour les arrivées d'eau et de gaz. En les employant, il faut tenir compte des propriétés du caoutchouc : s'il est peu sensible aux alcalis et à l'acide chlorhydrique dilués, l'acide sulfurique concentré et surtout l'acide nitrique le décomposent facilement. Dans les solvants organiques (les hydrocarbures halogénés par exemple), le caoutchouc gonfle et se dissout. Enfin les vapeurs de chlore ou de brome le rendent rigide et cassant.

d'hydrogène à raison de deux atomes de brome ou d'une molécule d'halogénure d'hydrogène par groupe C_5H_8. Par conséquent, la molécule de caoutchouc possède une double liaison par groupe C_5H_8. Par pyrogénation du caoutchouc, on obtient, entre autres hydrocarbures, l'isoprène C_5H_8.

Les premières notions sur la structure du caoutchouc datent de 1905, lorsque, l'ayant traité par l'ozone, Harris obtint un ozonide vitreux de formule $C_{10}H_{16}O_6$. Décomposé par l'eau, cet ozonide libère jusqu'à 90 % d'aldéhyde lévulinique:

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

La formation de ce corps par décomposition de l'ozonide montre que la molécule de caoutchouc est une succession de groupements identiques:

$$=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2-CH=$$

c'est-à-dire qu'elle est constituée d'une alternance de groupes isoprènes:

$$\cdots-CH_2-CH=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2-CH=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2-CH=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-\cdots$$

caoutchouc

ozonisation ↓ O_3

$$\cdots-CH_2-HC\overset{O\;CH_3}{\underset{O-O}{\diagup\!\diagdown}}C-CH_2-CH_2-HC\overset{O\;CH_3}{\underset{O-O}{\diagup\!\diagdown}}C-CH_2-CH_2-HC\overset{O\;CH_3}{\underset{O-O}{\diagup\!\diagdown}}C-CH_2-\cdots$$

ozonide du caoutchouc

dissociation ↓ H_2O

$$\cdots+\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CO}}-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}+\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CO}}-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}+\cdots$$

aldéhyde lévulinique

Pour écrire la formule du caoutchouc, on peut supposer que les molécules d'isoprène réagissent l'une sur l'autre comme des systè-

mes à liaisons conjuguées, c'est-à-dire que la fixation se produit par les extrémités de la chaîne et qu'il apparaît une double liaison entre les carbones médians (selon la règle de Thiele) :

$$CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 + \ldots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots{-}CH_2{-}CH{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}\ldots$$

La composition des groupes terminaux n'est pas encore connue.

Le caoutchouc est un exemple type de composé macromoléculaire. Staudinger établit, en mesurant la viscosité de solutions de caoutchouc, que le caoutchouc naturel tiré de l'*Hevea* a une masse moléculaire d'environ 170 000, ce qui correspond à 2 500 groupes isoprènes : par conséquent, le coefficient de polymérisation n est égal à 2 500.

Lorsqu'on extrait le caoutchouc de corps naturels, sa chaîne moléculaire se rompt, le coefficient de polymérisation diminue, tombant pour les produits industriels à environ 400. Le coefficient de polymérisation varie selon les différentes molécules d'un même échantillon de caoutchouc, ces molécules renfermant un nombre variable de groupes isoprènes. Ce sont des termes de la série homologue polymère $(C_5H_8)_n$ qui diffèrent entre eux, dans leur composition, d'un nombre quelconque de groupes C_5H_8. Dans ce cas, on ne peut parler que de masse moléculaire moyenne.

Comme on l'a déjà montré, le caoutchouc se vulcanise lorsqu'il est chauffé avec du soufre. Il semble que le mécanisme de la vulcanisation réside dans le fait que les différentes molécules linéaires du caoutchouc sont liées entre elles, en divers endroits, par des atomes de soufre.

Il se forme ainsi des composés macromoléculaires d'une structure réticulée et d'une moindre élasticité que le caoutchouc initial. Plus la quantité de soufre ajoutée est grande, plus il s'en forme de tels ponts de jonction, plus la dureté du produit sera élevée, et son élasticité moindre.

Considérant l'énorme utilité du caoutchouc, les chimistes ont depuis longtemps cherché à le produire synthétiquement. Cependant, la synthèse industrielle de l'isoprène même présentait de grandes difficultés. C'est pourquoi les premières tentatives de préparation de produits caoutchouteux eurent pour résultats des corps analogues à l'isoprène, c'est-à-dire des hydrocarbures renfermant un système

de liaisons conjuguées:

$$\begin{array}{c}H_2C=C-C=CH_2\\ \quad\ \ |\quad\ |\\ \quad\ \ R\quad R'\end{array}$$

où R et R′ sont des alcoyles.

Par polymérisation du diméthylbutadiène, I. Kondakov obtint pour la première fois, en 1902, une substance caoutchouteuse. Plus tard, durant la première guerre mondiale, on tenta, en Allemagne, de préparer industriellement du caoutchouc synthétique à partir du diméthylbutadiène: on produisit environ deux tonnes de caoutchouc méthyle qui, cependant, se révéla sans grande utilité technique.

Le caoutchouc synthétique fut produit pour la première fois à l'échelle industrielle en U.R.S.S. Le mérite en revient essentiellement à S. Lébédev *.

La matière première utilisée dans le procédé Lébédev est l'alcool éthylique. En faisant passer, à 400-500°, des vapeurs d'alcool éthylique sur un catalyseur de composition appropriée on obtient un mélange de corps, dont le *butadiène*:

$$2C_2H_5-OH \longrightarrow \underset{\text{butadiène}}{CH_2=CH-CH=CH_2}+2H_2O+H_2$$

Le butadiène, séparé des sous-produits, est soumis à la polymérisation en présence de sodium métallique, donnant ainsi une masse de propriétés analogues à celles du caoutchouc naturel (connue sous le nom Buna). Cette masse est ensuite vulcanisée.

Actuellement, on prépare le butadiène non seulement à partir de l'alcool. On s'est aperçu qu'il était plus avantageux de se servir pour sa préparation du butane contenu dans les gaz accessoires du pétrole ou de la fraction butylénique des gaz formés au cours du traitement du pétrole.

Le passage du butane à une température de 550-600° C sur un catalyseur (mélange d'oxydes d'aluminium et de chrome) provoque une déshydrogénation:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH=CH_2+H_2$$

Le butylène ainsi obtenu est soumis à une nouvelle déshydrogénation à une température plus élevée sur un catalyseur de composition différente:

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+H_2$$

* *Sergueï Lébédev* (1874-1934) étudia la polymérisation des composés organiques insaturés, en particulier des hydrocarbures diéniques, ce qui le conduisit à la fabrication du caoutchouc synthétique à partir de l'alcool par l'intermédiaire du divinyle, procédé qui fut appliqué industriellement en U.R.S.S.

En choisissant un catalyseur et des conditions convenables, le processus peut être ramené à une seule phase :

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2$$

La synthèse du butadiène à partir d'hydrocarbures de pétrole fut proposée par B. Byzov dès les années 20, mais le niveau de la technique de l'époque ne permettait pas encore d'obtenir les divers hydrocarbures à l'état suffisamment pur. C'est par la déshydrogénation du butane et des butylènes que se prépare actuellement la plus grande partie du butadiène produit en U.R.S.S. et dans la majorité des autres pays.

On obtient également le caoutchouc synthétique à partir de l'acétylène. On a déjà montré (p. 89) que lors de la polymérisation de l'acétylène, il se forme du vinylacétylène $CH\equiv C-CH=CH_2$. Le vinylacétylène fixe une molécule d'acide chlorhydrique : on obtient ainsi le 2-chlorobutadiène-1,3 (*chloroprène*) :

$$CH\equiv C-CH=CH_2+HCl \longrightarrow CH_2=\underset{}{\overset{\displaystyle Cl \atop |}{C}}-CH=CH_2$$

Le chloroprène est un liquide incolore qui bout à 59°. Il se polymérise spontanément, très facilement, en formant d'abord une masse plastique analogue au caoutchouc non vulcanisé, puis un produit solide (vulcanisation sans soufre) :

$$CH_2=CH-CCl=CH_2+CH_2=CH-CCl=CH_2+CH_2=CH-CCl=CH_2+\ldots\longrightarrow$$

$$\longrightarrow\cdots CH_2-CH\,\vdots\!=\!CCl-CH_2-CH_2-CH\,\vdots\!=\!CCl-CH_2-\cdots$$

$$\ldots-CH_2-CH\,\vdots\!=\!CCl-CH_2\ldots$$

Une telle structure est prouvée par le fait que l'oxydation de ce type de caoutchouc synthétique conduit à l'acide succinique $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$. Les emplacements de rupture de la chaîne carbonée sont indiqués par des pointillés.

Etant incombustible, résistant à la chaleur, à la lumière et à l'action des huiles minérales, le *caoutchouc de chloroprène* (ou néoprène) est largement employé dans l'industrie caoutchoutière.

L'industrie impose aux articles en caoutchouc des exigences très variées, tantôt une grande résistance, tantôt une élasticité élevée, ou encore une grande stabilité thermique.

Il est impossible de réunir toutes ces propriétés en une seule variété de caoutchouc. Aussi, produit-on des dizaines de types de caoutchouc synthétique à partir des composés chimiques les plus divers. Nous avons déjà mentionné les remarquables propriétés des

caoutchoucs de chloroprène et caoutchouc butyle. Les caoutchoucs à base d'organosiliciques conservent leur élasticité à basse comme à haute température; ceux qu'on fabrique à partir d'organofluoriques combinent une résistance thermique élevée à une stabilité chimique presque parfaite; le Buna *N* obtenu par polycondensation d'un mélange de butadiène et d'acrylonitrile résiste bien à l'action de l'essence et autres produits pétroliers. Le caoutchouc synthétique le plus répandu, dont on fait largement usage pour la fabrication des pneus, est le Buna *S*, copolymère du butadiène et du styrène (p. 453). Ces caoutchoucs possèdent en outre une grande résistance, aussi les produit-on en quantité énorme. Cependant, leur étant supérieur par son élasticité et certaines autres propriétés, jusqu'à ces derniers temps le caoutchouc naturel demeurait irremplaçable pour la fabrication de toute une série d'articles. Ses précieuses qualités, le caoutchouc naturel les doit à la structure de sa chaîne polymère caractérisée par une disposition strictement régulière des divers chaînons dans l'espace. On a longtemps vainement cherché à reproduire une structure identique dans les caoutchoucs synthétiques. Il fallut attendre les années 50 pour qu'on s'aperçût en U.R.S.S. et dans d'autres pays que si la polymérisation se déroulait en présence de catalyseurs organométalliques complexes, elle permettait d'obtenir des polymères de structure régulière.

Ce procédé a permis la fabrication à partir du butadiène et de l'isoprène de caoutchoucs synthétiques qui non seulement ne le cèdent en rien au caoutchouc naturel, mais lui sont même supérieurs sur plus d'un point.

La découverte du procédé de polymérisation stéréospécifique a donné une impulsion nouvelle au développement de l'industrie du caoutchouc synthétique.

Les différents types de caoutchouc synthétique possèdent certaines propriétés spécifiques supérieures à celles du produit naturel: la résistance aux huiles minérales et à l'essence, à la chaleur, l'imperméabilité aux gaz, à la lumière, la stabilité chimique, etc. On s'explique donc que le caoutchouc naturel a perdu son monopole d'il y a 40 ou 50 ans.

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES HYDROCARBURES

Selon le nombre des atomes d'hydrogène remplacés par un halogène, on distingue les composés monohalogénés, dihalogénés, trihalogénés et, plus généralement, polyhalogénés. A titre d'exemple, citons les dérivés halogénés du méthane :

CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
chlorure de méthyle	chlorure de méthylène	chloroforme	tétrachlorure de carbone

41. Halogénures d'alcoyle (halogéno-alcanes). *Isomérie et procédés de préparation.* Les dérivés monohalogénés des hydrocarbures saturés s'appellent *halogénures d'alcoyle* ; leur composition s'exprime par la formule générale $C_nH_{2n+1}X$, où X peut être F, Cl, Br, I.

Dans la molécule de méthane, tous les hydrogènes sont équivalents ; il en est également dans la molécule d'éthane. Le remplacement d'un hydrogène, dans le méthane ou l'éthane, par un halogène quelconque, l'iode par exemple, ne fournit donc qu'un seul dérivé halogéné :

```
     H               H  H
     |               |  |
  H—C—I          H—C—C—I
     |               |  |
     H               H  H
```

iodure de méthyle — iodure d'éthyle

La substitution d'un hydrogène du propane peut donner deux iodures (ou chlorures, bromures, fluorures) de propyle :

$CH_3-CH_2-CH_2-I$
iodure de propyle primaire
(1-iodopropane)

$CH_3-CHI-CH_3$
iodure de propyle secondaire
iodure d'isopropyle
(2-iodopropane)

Dans le premier, l'atome d'iode se trouve sur un atome de carbone primaire, dans le second sur l'atome de carbone secondaire.

L'iodure de propyle primaire bout à 102,5°, l'iodure d'isopropyle, à 89,5°.

Le nombre d'isomères dérivés des butanes est encore plus grand. Par substitution d'un hydrogène du butane normal $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$, on obtient l'iodure de butyle normal primaire et l'iodure de butyle normal secondaire:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2I$$

iodure de butyle normal primaire
(1-iodobutane)

$$CH_3—CH_2—CHI—CH_3$$

iodure de butyle normal secondaire
(2-iodobutane)

La même réaction de substitution, réalisée dans la molécule d'isobutane, produit deux autres isomères, l'iodure d'isobutyle primaire et l'iodure de butyle tertiaire:

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2I$$

iodure d'isobutyle primaire
(1-iodo-2-méthylpropane)

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CI}}—CH_3$$

iodure de butyle tertiaire
(2-iodo-2-méthylpropane)

Dans ce dernier composé, l'atome d'iode se trouve sur un atome de carbone tertiaire.

Il y a donc quatre isomères possibles (et effectivement connus) du corps de composition C_4H_9I. Naturellement, on obtient le même nombre d'isomères quel que soit l'halogène substituant.

Il existe plusieurs méthodes de préparation des halogénures d'alcoyle:

1. Action du chlore ou du brome sur les hydrocarbures saturés:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

Comme on l'a déjà dit, les réactions de chloration et de bromation s'effectuent sous l'action de la lumière.

2. Addition d'halogénures d'hydrogène aux oléfines. L'addition s'opère suivant la règle de Markovnikov:

$$CH_3—CH{=}CH_2 + HI \longrightarrow CH_3—CHI—CH_3$$

3. Remplacement de l'hydroxyle des alcools par un halogène. On peut réaliser cette substitution en faisant agir un halogénure d'hydrogène concentré sur un alcool:

$$C_2H_5OH + HBr \rightleftarrows C_2H_5Br + H_2O$$

ou par action d'un alcool sur un halogénure de phosphore:

$$3CH_3OH + PI_3 \longrightarrow 3CH_3I + P(OH)_3$$

La réaction entre l'alcool et l'halogénure d'hydrogène est réversible :

$$CH_3OH + HCl \rightleftarrows CH_3Cl + H_2O$$

Pour déplacer l'équilibre vers la droite, on prend un alcool anhydre. La présence d'acide sulfurique fort, absorbant l'eau formée, augmente également le rendement de l'halogénure d'alcoyle.

42. Propriétés des halogénures d'alcoyle (halogéno-alcanes). Les halogénures d'alcoyle inférieurs sont des gaz, les suivants des liquides, et les supérieurs des solides. Le *Tableau 3* indique les points d'ébullition et les densités relatives de quelques halogénures d'alcoyles; ces valeurs s'appliquent à des composés primaires normaux.

En comparant les chiffres des colonnes horizontales du *Tableau 3*, on remarque facilement que les dérivés iodés ont une densité relative plus grande et un point d'ébullition plus élevé que les dérivés bromés correspondants, eux-mêmes d'une densité relative et d'un point d'ébullition supérieurs à ceux des dérivés chlorés.

Ainsi le point d'ébullition et la densité relative des halogénures d'alcoyle augmentent avec le numéro atomique de l'halogène introduit dans la molécule.

En comparant les chiffres des colonnes verticales du *Tableau 3*, on constate que la densité relative des halogénures d'alcoyle décroît alors que le point d'ébullition augmente avec la longueur de la chaîne.

Les halogénures d'alcoyle sont pratiquement insolubles dans l'eau. Les halogéno-alcanes inférieurs ont une odeur caractéristique et, introduits dans une flamme sur fil de cuivre, ils colorent celle-ci en vert (test des halogènes de Beilstein).

Les halogénures d'alcoyle font partie des corps organiques à grande réactivité, ils échangent facilement leur atome d'halogène avec tous les groupements possibles.

1. En réagissant avec l'hydroxyde d'argent ou même avec l'eau (surtout en milieu alcalin), les halogéno-alcanes forment des alcools :

$$C_2H_5I + AgOH \longrightarrow C_2H_5{-}OH + AgI \qquad (1)$$

$$C_2H_5{-}\boxed{I + H}{-}O{-}H \rightleftarrows C_2H_5{-}OH + HI \qquad (2)$$

La réaction (2) est réversible. Pour qu'elle agisse dans le sens de la formation de l'alcool, il faut prendre une grande quantité d'eau ou éliminer l'halogénure d'hydrogène formé par distillation ou addition de soude caustique, d'hydrogénocarbonate de sodium ou d'un autre alcali :

$$CH_3{-}CH_2I + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2OH + NaI$$

2. Avec le cyanure de potassium, ils forment des cyanures d'alcoyle (nitriles):

$$CH_3-\boxed{I+K}-CN \rightarrow CH_3-CN+KI$$

cyanure de méthyle *

3. En faisant réagir des halogéno-alcanes avec du sodium métallique, on obtient des paraffines (*réaction de Wurtz*):

$$CH_3-\boxed{I+2Na+I}-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_3+2NaI$$

On connaît un grand nombre de réactions semblables. C'est pourquoi les halogénures d'alcoyle ont une importance exceptionnelle pour la synthèse de nombreux corps.

4. En faisant agir du zinc sur des halogénures d'alcoyle, on forme des composés organométalliques:

$$2C_2H_5I + 2Zn \rightarrow (C_2H_5)_2Zn + ZnI_2$$

Par action du magnésium sur des halogénures d'alcoyle en présence d'éther éthylique anhydre, on obtient des solutions de composés organomagnésiens mixtes (*réactif de Grignard*):

$$CH_3I + Mg \rightarrow CH_3MgI$$

Nous parlerons ultérieurement de ces composés organométalliques (p. 114).

5. Les alcalis caustiques (*en solution alcoolique*) enlèvent une molécule d'halogénure d'hydrogène aux halogéno-alcanes; il reste alors des oléfines:

$$CH_3-CH_2-CH_2Br + KOH \rightarrow CH_3-CH=CH_2 + KBr + H_2O$$

En fixant ensuite l'halogénure d'hydrogène à l'oléfine qui subsiste, on peut obtenir un halogénure d'alcoyle de structure différente.

Les plus réactifs des halogénures d'alcoyle sont les iodures d'alcoyle, les moins réactifs les chlorures d'alcoyle.

Bien que leur atome d'halogène soit doué d'une grande mobilité, les halogéno-alcanes ne sont pas des composés ioniques, ils ne s'ionisent pratiquement pas en solution ou ne le font que faiblement. Aussi réagissent-ils très lentement avec le nitrate d'argent à température ordinaire.

Le *chlorure d'éthyle* C_2H_5Cl se condense sous faible pression en un liquide qui bout à +12,4°. Si on pose quelques gouttes sur la peau, le chlorure d'éthyle se vaporise rapidement, provoquant une sensation du froid. On utilise le chlorure d'éthyle en médecine en tant qu'anesthésique local.

* Nitrile acétique ou acétonitrile. (*N.d.T.*)

Tableau 3

Points d'ébullition et densité relative des halogénures d'alcoyle primaires (à structure normale)

Formule et dénomination	Point d'ébullition °C	Densité relative d_4^{20}	Formule et dénomination	Point d'ébullition °C	Densité relative d_4^{20}	Formule et dénomination	Point d'ébullition °C	Densité relative d_4^{20}
CH_3Cl chlorure de méthyle	—23,7	0,952 (0°)	CH_3Br bromure de méthyle	+3,5	1,732 (0°)	CH_3I iodure de méthyle	42,5	2,279
C_2H_5Cl chlorure d'éthyle	+12,4	0,918 (8°)	C_2H_5Br bromure d'éthyle	38,4	1,461	C_2H_5I iodure d'éthyle	72,3	1,936
C_3H_7Cl chlorure de propyle	46,6	0,892	C_3H_7Br bromure de propyle	71,0	1,351	C_3H_7I iodure de propyle	102,5	1,749
C_4H_9Cl chlorure de butyle	78,5	0,887	C_4H_9Br bromure de butyle	101,6	1,276	C_4H_9I iodure de butyle	130,4	1,615
$C_5H_{11}Cl$ chlorure d'amyle	108,4	0,878	$C_5H_{11}Br$ bromure d'amyle	127,9	1,218	$C_5H_{11}I$ iodure d'amyle	154,2	1,510

On conserve le chlorure d'éthyle dans des ampoules de verre scellées ou hermétiquement fermées.

43. Dérivés dihalogénés des hydrocarbures saturés. Les plus simples sont ceux du méthane:

CH_2Cl_2	CH_2Br_2	CH_2I_2
chlorure de méthylène	bromure de méthylène	iodure de méthylène

On peut les considérer comme les dérivés halogénés du radical divalent $CH_2 <$, appelé *méthylène.*

L'éthane C_2H_6 peut fournir deux dérivés dihalogénés isomères: le chlorure d'éthylène $CH_2Cl—CH_2Cl$ (1,2-dichloréthane) et le chlorure d'éthylidène $CH_3—CHCl_2$ (1,1-dichloréthane). Les atomes de chlore du chlorure d'éthylène se trouvent sur deux atomes de carbone différents, ceux du chlorure d'éthylidène sont sur le même atome de carbone.

Le radical divalent $—CH_2—CH_2—$ est dit *éthylène* et le radical divalent $CH_3—CH<$ *éthylidène.*

Au propane $CH_3 — CH_2 — CH_3$ correspondent quatre dérivés dihalogénés isomères:

$CH_3—CH_2—CHCl_2$ 1,1-dichloropropane	$CH_3—CCl_2—CH_3$ 2,2-dichloropropane
$CH_3—CHCl—CH_2Cl$ 1,2-dichloropropane	$CH_2Cl—CH_2—CH_2Cl$ 1,3-dichloropropane (chlorure de triméthylène)

Les dérivés dihalogénés des hydrocarbures saturés se préparent:

1. Par addition d'halogène aux oléfines:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl—CH_2Cl$$

On obtient ainsi des corps ayant des halogènes sur les carbones voisins.

2. Par action du pentachlorure ou du pentabromure de phosphore sur les aldéhydes et cétones:

$$\underset{\text{aldéhyde acétique}}{CH_3—C\begin{smallmatrix}{}^{\nearrow O}\\{}_{\searrow H}\end{smallmatrix}} + PCl_5 \rightarrow CH_3—CHCl_2 + \underset{\text{oxychlorure de phosphore}}{POCl_3}$$

$$\underset{\text{acétone}}{CH_3—CO—CH_3} + PBr_5 \rightarrow CH_3—CBr_2—CH_3 + \underset{\text{oxybromure de phosphore}}{POBr_3}$$

On obtient ainsi des corps portant deux atomes d'halogène sur un même atome de carbone.

Les dérivés dihalogénés dont les halogènes ne sont pas situés sur deux carbones voisins peuvent être obtenus par l'action de HBr sur des dérivés halogénés non saturés, en présence de peroxydes (p. 168):

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2{-}CH_2Br$$

Dans ce cas, l'acide bromhydrique ne se fixe pas selon la règle de Markovnikov.

Les dérivés dihalogénés des hydrocarbures saturés sont des huiles lourdes ou des solides, insolubles dans l'eau.

L'*iodure de méthylène* CH_2I_2 est un liquide très lourd de densité relative 3,333 à 15°, et au point d'ébullition de 180°. On l'emploie en pétrographie pour séparer les minerais de différentes densités relatives; il fut obtenu pour la première fois par Boutlérov en 1858.

Le *dichloréthane*, ou chlorure d'éthylène $CH_2Cl - CH_2Cl$, est un liquide de densité relative 1,25 à 0°, qui bout à 84°. On le prépare par addition du chlore à l'éthylène; on l'utilise comme solvant, et comme produit intermédiaire de la production du chlorure de vinyle.

Le *chlorure d'éthylidène* $CH_3 - CHCl_2$ est un liquide de densité relative 1,189 à 0°, qui bout à 58°.

44. Dérivés polyhalogénés des hydrocarbures saturés. Les plus importants des dérivés halogénés possédant plus de deux atomes d'halogène par molécule sont ceux du méthane: le chloroforme $CHCl_3$, l'iodoforme CHI_3 et le tétrachlorure de carbone CCl_4.

Le *chloroforme* (trichlorométhane) $CHCl_3$ se prépare à partir de l'alcool ou de l'acétone par action d'une solution alcaline de chlore ou de chlorure de chaux (p. 194). C'est un liquide à odeur douceâtre caractéristique, il bout à 61,2° et sa densité relative est de 1,498 à 15°. Sous l'action de la lumière, le chloroforme est oxydé par l'oxygène de l'air, et libère Cl_2, HCl, CO_2 et du phosgène $COCl_2$. L'inhalation de vapeurs de chloroforme provoque une perte de connaissance (narcose) d'où son emploi (très réduit maintenant) lors des interventions chirurgicales.

L'*iodoforme* CHI_3 est préparé, comme le chloroforme, à partir de l'alcool ou de l'acétone par action de l'iode et d'un alcali. L'iodoforme a l'aspect de cristaux jaune citron à odeur de safran caractéristique; il se sublime très facilement et fond à +119°; on l'utilise comme antiseptique dans le traitement des plaies.

Le *tétrachlorure de carbone* (ou tétrachlorométhane) CCl_4 est obtenu par action du chlore sur le sulfure de carbone:

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

C'est un liquide incolore à la densité relative 1,58 à 21°, qui bout à 76,5°; ses vapeurs sont ininflammables. On l'emploie comme dissolvant des résines et des graisses, du caoutchouc et d'autres

corps, ainsi que comme liquide anti-incendie (dans des extincteurs spéciaux).

45. Dérivés fluorés des alcanes. L'action directe du fluor libre sur les hydrocarbures est très violente et produit une carbonisation totale de ces derniers. La fluoration s'effectue à chaud : on fait passer des vapeurs d'hydrocarbure saturé mélangées à de l'azote à travers une couche de trifluorure de cobalt.

$$R-H+2CoF_3 \xrightarrow[200-350°]{} R-F+2CoF_2+HF$$

En remplaçant progressivement tous les hydrogènes des alcanes par du fluor, on peut obtenir des hydrocarbures perfluorés. Le fluor, en tant que substituant de l'hydrogène, occupe une place tout à fait particulière. La présence dans une molécule d'au moins deux atomes de fluor sur un même atome de carbone rend le corps chimiquement stable. Tous les hydrocarbures perfluorés sont des composés résistants: à chaud, même à 400-500°, ils ne se dissocient pas. Actuellement, on prépare: le *perfluorométhane* CF_4, qui est un gaz, condensable en un liquide lourd bouillant à —128°; le *perfluoréthane* C_2F_6, gaz qui bout à —78,2°. On connaît de nombreux hydrocarbures perfluorés, notamment le perfluorohexadécane $C_{16}F_{34}$, qui se présente sous forme de plaquettes incolores fondant à 115°.

Les plus utilisés des dérivés fluorés sont les composés volatils, renfermant à la fois du chlore et du fluor, le difluorodichlorométhane CF_2Cl_2, par exemple. Ces corps ont reçu le nom générique de *fréons*; ils sont employés dans les systèmes de réfrigération.

Le difluorodichlorométhane CF_2Cl_2, dans les conditions normales, est un gaz incolore, inodore, qui se condense et bout à —30°. C'est un composé stable dont les vapeurs ne sont pas toxiques. On le prépare à partir du tétrachlorure de carbone et du trifluorure d'antimoine en présence de brome ou de $SbCl_5$ comme initiateur:

$$3CCl_4+2SbF_3 \longrightarrow 3CF_2Cl_2+2SbCl_3$$

Dans le difluorodichlorométhane le chlore et le fluor ne sont pas réactifs.

46. Dérivés halogénés des hydrocarbures non saturés (halogénoalcènes). Les premiers dérivés halogénés des oléfines sont ceux de l'éthylène:

$CH_2=CHCl$	$CH_2=CHBr$
chlorure de vinyle (chloréthène)	bromure de vinyle (bromethène)

On peut les considérer comme les dérivés halogénés du radical vinyle monovalent: $CH_2 = CH—$.

Le dérivé monohalogéné du propylène a trois isomères possibles

$CHCl=CH-CH_3$	$CH_2=CCl-CH_3$	$CH_2=CH-CH_2Cl$
α-chloropropylène (1-chloropropène-1)	β-chloropropylène (2-chloropropène-1)	chlorure d'allyle (3-chloropropène-1)

Selon la réactivité des atomes d'halogène, on peut classer les dérivés monohalogénés des alcènes en deux groupes:

1) les composés dans lesquels l'halogène est porté par un carbone participant à une double liaison;

2) les composés dans lesquels l'halogène se trouve sur un carbone quelconque.

Le chlorure de vinyle et les α- et β-chloropropylènes font partie des composés du premier type, le chlorure d'allyle est un composé du second.

Les composés du premier type se préparent:

1) par élimination d'une molécule d'halogénure d'hydrogène à partir de dérivés dihalogénés, dont les halogènes se trouvent sur un même carbone ou sur deux carbones voisins:

$$CH_2Cl-CH_2Cl+KOH \longrightarrow CH_2=CHCl+KCl+H_2O$$

2) par addition d'une molécule d'halogénure d'hydrogène aux hydrocarbures acétyléniques:

$$HC\equiv CH+HCl \longrightarrow CH_2=CHCl$$

Les propriétés chimiques des composés de ce type diffèrent nettement de celles des halogénures d'alcoyle. Dans les halogénures d'alcoyle, l'halogène peut facilement être remplacé par un hydroxyle ou d'autres groupes. Les composés dans lesquels l'halogène est fixé sur un carbone porteur d'une double liaison, ne peuvent pratiquement pas participer à ce genre de réaction: l'atome d'halogène y est peu mobile. Par contre, les composés halogénés du type chlorure d'allyle sont plus réactifs que les halogénures d'alcoyle.

Le *chlorure de vinyle* $CH_2=CHCl$ est un gaz qui bout à —13°; il se polymérise assez facilement donnant des composés macromoléculaires; on l'emploie dans la fabrication de matières plastiques.

Les *chlorure*, *bromure* et *iodure d'allyle* $CH_2=CH-CH_2X$ (où X c'est Cl, Br, I) sont des liquides (points d'ébullition respectifs: 45°, 71° et 103°), dont l'odeur rappelle celle de la moutarde. On obtient le chlorure et le bromure d'allyle en faisant réagir les composés pentahalogénés du phosphore ou des halogénures d'hydrogène sur l'alcool allylique $CH_2=CH-CH_2OH$.

Dans l'industrie on obtient le chlorure d'allyle par chloration du propylène à une température élevée (vers 500°). Dans ces conditions on observe non pas la soudure de l'halogène à l'oléfine sur la double liaison, mais le remplacement de l'hydrogène du carbone non

participant à la double liaison:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl + HCl$$

propylène — chlorure d'allyle

47. Composés macromoléculaires. Matières plastiques. Les carbures non saturés et leurs dérivés halogénés peuvent se polymériser (p. 79) en donnant des composés à poids moléculaires considérables (plusieurs centaines à un million et davantage) largement utilisés dans l'industrie pour la fabrication de diverses matières synthétiques, telles que plastiques, caoutchoucs, fibres synthétiques, colles, résines, échangeuses d'ions, etc.

Les plastiques sont des composés macromoléculaires qui peuvent devenir malléables sous l'action combinée de la chaleur et de la pression et conserver n'importe quelle forme qu'on leur fait acquérir. A l'encontre des caoutchoucs synthétiques, à température normale les plastiques ne sont pas ou presque pas élastiques. Bien que leur production ne date que de 40 à 50 ans, ils jouent un rôle énorme dans l'industrie et la vie quotidienne, remplaçant avantageusement les métaux et le bois, le verre, les pierres précieuses, le cristal et la porcelaine. En outre, ils sont devenus indispensables à la construction de machines, l'industrie d'automobile, l'aéronautique, la construction navale, l'électrotechnique, l'industrie chimique et à bien d'autres domaines de l'économie nationale.

Souvent les matières plastiques possèdent simultanément plusieurs propriétés précieuses. L'acier est un matériau résistant, le bois et l'aluminium sont des corps légers et solides; le verre est transparent. Cependant l'acier est chimiquement instable, il rouille, il est difficile à usiner; le bois pourrit, il n'est pas transparent, c'est un mauvais isolant électrique; le verre est fragile, difficile à usiner à froid. Les plastiques par contre n'ont pas ces défauts. La plupart d'entre eux ajoutent à leur légèreté de bonnes propriétés d'isolation et une résistance élevée; ils s'usinent facilement. De nombreux plastiques sont transparents, imputrescibles, stables vis-à-vis des acides et bases forts, etc.

L'élément de base de la matière plastique est un *corps macromoléculaire*. Les corps macromoléculaires peuvent être naturels: colophane, goudrons, asphaltes, ou synthétiques (les plus importants de nos jours): produits de polymérisation ou de polycondensation de composés organiques.

La *polymérisation* est l'union de molécules identiques sans élimination de molécules simples, et le polymère a un poids moléculaire égal à la somme des poids moléculaires des molécules réagissantes. Si la polymérisation s'effectue par union de corps différents, elle est dite *copolymérisation*.

Dans la *polycondensation*, l'union de molécules simples et la formation d'un polymère s'accompagnent de l'élimination de corps

simples tels que H_2O, HCl, NH_3, etc., et par conséquent le poids moléculaire du polymère n'est plus la somme des poids moléculaires des molécules initiales.

Les polymères synthétiques sont généralement préparés en présence de corps, accélérateurs de polymérisation.

Ainsi, le polymère du chlorure de vinyle $(—CH_2 — CHCl —)_n$, ou chlorure de polyvinyle, est obtenu par la polymérisation du chlorure de vinyle $CH_2 = CHCl$ en émulsion aqueuse, en présence de peroxydes (sur la polymérisation de l'éthylène et de l'isobutylène, pp. 85-86).

Les composés macromoléculaires sont des liquides visqueux ou des solides, qui se ramollissent souvent lorsqu'on les chauffe *. On classe généralement les matières plastiques d'après le caractère chimique du polymère (résines à base de chlorure de polyvinyle, résines phénol-formaldéhyde, mélamine-formaldéhyde, etc.).

Certains plastiques, par exemple le polythène et les polyamides, sont entièrement formés de polymères, tandis que dans d'autres, le contenu des composés macromoléculaires ne dépasse pas 20 à 60 %, le reste étant constitué par des charges (farine de bois, fibre de verre, amiante, etc.), substances qui modifient les propriétés des plastiques dans la direction voulue, leur conférant des qualités telles que résistance mécanique, dureté, incombustibilité, etc. On utilise largement des charges dans la fabrication des plastiques obtenus à partir de polymères de phénol-formaldéhyde, d'urée-formol, d'époxydes.

La transformation de certains polymères, par exemple le chlorure de polyvinyle, en matières plastiques nécessite l'emploi de ce qu'on appelle des *plastifiants*. Les plastifiants sont des corps qui confèrent la plasticité au polymère, c'est-à-dire favorisent le passage des résines solides et cassantes à l'état pâteux, pratique pour leur donner la forme souhaitée. En augmentant la quantité de plastifiants, on peut obtenir des matériaux flexibles, relativement élastiques, semblables au caoutchouc.

La résine à base de chlorure de polyvinyle se présente sous forme d'une fine poudre blanche. Mélangée à des plastifiants (en général, des esters phtaliques ou phosphoriques) et soumise à un pressage ou à un laminage, elle fournit une matière plastique qui peut servir à fabriquer différents articles (chaussures, sacs, imperméables, toiles cirées, etc.).

Dans de nombreux cas, on y introduit aussi ce qu'on appelle *stabilisants* destinés à prévenir la décomposition du corps macromoléculaire au cours de sa transformation et à le protéger contre l'action de la chaleur et de la lumière. On y ajoute aussi fréquemment des *colorants*.

* Thermolabiles. (*N.d.T.*)

Plastiques à base de polymères vinyliques

Le *chlorure de vinyle* $CH_2=CHCl$ se polymérise, sous l'action de la lumière ou à chaud, en formant une poudre blanche amorphe.

Grâce à leur prix de revient peu élevé, leur obtention aisée, leur incombustibilité, les plastiques à base de chlorure de polyvinyle sont largement utilisés dans l'industrie et dans la vie quotidienne. Par chloration du chlorure de polyvinyle, on obtient la *résine perchlorovinylique* qu'on utilise sous forme de laques et de colles pour le revêtement d'appareils; on en tire également une fibre (*chlorine*).

Le chlorure de polyvinyle plastifié est largement employé pour l'enrobage des câbles électriques et de transmissions où il remplace simultanément le caoutchouc, le plomb et la gaine de coton. On l'utilise aussi pour la fabrication de simili-cuir, de linoléum, d'imperméables, de pèlerines, de sacs à main et autres articles. En traitant le chlorure de polyvinyle sans plastifiants, on obtient le *vinyplaste*, plastique solide qui se colle bien et s'usine facilement. Le vinyplaste sert à la fabrication de tuyaux de ventilation, de pompes et de parties diverses d'appareils de toutes sortes.

L'*acétate de vinyle* $CH_2=CHOCOCH_3$ résulte de l'interaction de l'acétylène et de l'acide acétique en phase gazeuse:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + HC\equiv CH \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-CH=CH_2\end{matrix}$$

L'acétate de vinyle donne par polymérisation un *acétate de polyvinyle*, largement utilisé pour la préparation des peintures au latex avec lesquelles on peut se passer de solvants. L'acétate de polyvinyle sert en outre à la fabrication d'apprêts pour rendre les tissus infroissables, et de colles pour le papier, le cuir, le bois, les métaux, etc.

A partir des copolymères de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, on obtient des résines qui servent à la fabrication de vernis et au pressage des disques microsillons de longue durée.

Les copolymères du chlorure de vinyle et du chlorure de vinylidène $CH_2 = CCl_2$ sont utilisés dans l'industrie pour la fabrication de vernis à base de résines, d'armatures, ainsi que de fibres synthétiques (pour tissus de décoration et d'ameublement), etc.

Polymères fluorés

L'introduction d'au moins deux atomes de fluor dans la molécule d'hydrocarbure accroît la stabilité du composé. En conséquence, les polymères fluorés possèdent une remarquable résistance aux agents chimiques et thermiques. La fluoration driecte des hydrocarbures est impraticable, car elle provoque la destruction de leurs molécules. Les hydrocarbures fluorés et les corps entièrement fluorés s'obtiennent à partir des dérivés de chlore correspondants.

Le tétrafluoroéthylène $CF_2 = CF_2$ est un gaz incolore, inodore qui bout à —76°. Il se prépare à partir du chloroforme:

$$CHCl_3 + 2HF \rightarrow CHClF_2 + 2HCl$$
$$2CHClF_2 \rightarrow CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

Le tétrafluoroéthylène se polymérise aisément à 60° et sous pression modérée en présence de composés peroxydés. Le polymère ainsi obtenu possède une structure linéaire régulière:

```
      F   F   F   F
      |   |   |   |
....—C—C—C—C—....
      |   |   |   |
      F   F   F   F
```

Les plastiques à base de polytétrafluoroéthylène ont reçu le nom de fluoroplastes-4 (teflons aux Etats-Unis). Ils possèdent une haute insensibilité aux changements de température (—183 °C à +300 °C) et aux acides. Le fluoroplaste-4 résiste à l'action de l'acide nitrique fumant (à 300°), de l'acide sulfurique concentré et de la soude caustique fondue, n'étant attaqué que par le sodium métallique fondu.

Le fluoroplaste-4 est un matériau important pour la fabrication des parties essentielles d'appareillage exigeant une résistance à toute épreuve. On l'emploie à l'enrobage des câbles électriques, à la construction de pièces d'équipement du génie chimique, à la confection de films spéciaux, etc.

L'inconvénient du fluoroplaste-4 est qu'il est très difficile à usiner, car il ne se dissout dans aucun solvant, n'a pas de point de fusion bien défini et, même mollifié, sa fluidité reste faible.

Plastiques à base de polytrifluorochloréthylène

Le *trifluorochloréthylène* $CF_2 = CFCl$ est un gaz incolore qui se condense à —27° et se polymérise assez facilement à température ambiante en *polytrifluorochloréthylène*:

```
      F   F   F   F
      |   |   |   |
....—C—C—C—C—....
      |   |   |   |
      F   Cl  F   Cl
```

Le polytrifluoroéthylène ou fluoroplaste-3 résiste moins bien aux agents thermiques et chimiques mais s'usine plus facilement.

Le copolymère de polytrifluorochloréthylène et de fluorure de vinylidène $CH_2{=}CF_2$ dont la teneur en fluor dépasse 50 % (en poids), présente une remarquable élasticité; il fait partie du groupe de ce qu'on appelle caoutchoucs fluorés (fluoroprènes). On l'utilise à la fabrication d'articles de caoutchouc artificiel résisant aux températures élevées et aux agents chimiques actifs.

CHAPITRE III

COMPOSÉS ORGANOÉLÉMENTAIRES *

48. Définition et importance des composés organoélémentaires. La composition des corps organiques prouve qu'outre le carbone indispensable, les éléments les plus fréquents sont : l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes. Ils sont souvent qualifiés d'organogènes types. Cependant, parmi les produits naturels et surtout les artificiels, on observe de très nombreux corps dont la composition englobe également d'autres éléments (non organogènes) : métalliques Na, K, Al, Zn, Mg, Hg, Pb et non métalliques P, Si, B, As.

Une telle division des éléments en organogènes et non-organogènes est naturellement très arbitraire, mais la classification habituelle des éléments en métalliques et non métalliques, est tout aussi conventionnelle (par exemple les métalloïdes ** As, Te, I).

Historiquement, les premiers composés organoélémentaires découverts (Frankland, 1849) renfermaient un métal. Grâce à leur forte réactivité, ces composés prirent une très grande importance, et on les classa dans le groupe particulier des composés dits *organométalliques*. Avec le développement de la chimie organique, cette notion fut étendue aux composés renfermant des éléments non métalliques et on convient maintenant de parler aussi de composés *organoélémentaires*.

On appelle organoélémentaires les composés organiques dont la molécule renferme un métal (ou un élément non métallique) quelconque, *directement lié* à un atome de carbone. Par exemple :

CH_3Na	$(C_3H_7)_2Zn$	$(C_2H_5)_2Hg$	$(C_2H_5)_4Pb$
sodium méthyle	zinc dipropyle	mercure diéthyle	plomb tétraéthyle

* Le terme russe « organoélémentaires », inusité en français, englobe les composés métalliques, non métalliques et métalloïdes. (*N.d.T.*)

** La nomenclature de chimie minérale établie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée prévoit que le terme métalloïde ne doit pas être utilisé pour désigner les éléments non métalliques. (*N.d.R.*)

Il faut donc en exclure les sels d'acides carboxyliques, les alcoolates, les esters phosphoriques, etc., dans lesquels les atomes de métal, phosphore (ou autres éléments non organogènes) sont liés au radical hydrocarbure non pas directement, mais par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, par exemple:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-ONa \qquad C_2H_5ONa$$

Comme le montrent les composés organoélémentaires cités, les atomes des différents éléments s'unissent à un nombre variable de radicaux que signala Frankland en 1849, lorsqu'il découvrit les composés organométalliques.

Les métaux divalents et polyvalents peuvent former deux types de composés organométalliques: les organométalliques purs et les mixtes. Dans les premiers, l'atome de métal n'est lié qu'à des radicaux hydrocarbures, dans les seconds, il existe, en plus du radical organique, un radical inorganique. On a donné ci-dessus des exemples de composés organométalliques purs. Citons des composés mixtes:

CH_3-Zn-I	C_3H_7-Mg-I	$(CH_3)_2SiCl_2$
iodure de méthylezinc	iodure de propylemagnésium	dichlorodiméthylsilane

Les organométalliques purs sont dans la plupart des cas des liquides qui se distillent sans se décomposer. Les organosodés et organomagnésiens se décomposent à chaud. Grâce à leur volatilité, les composés organométalliques ont été utilisés pour déterminer le poids atomique et la valence de différents métaux (aluminium, étain et plomb).

La liaison du métal au carbone est peu stable, il en résulte que le métal cède facilement sa place à d'autres atomes ou radicaux.

La grande réactivité des organométalliques permet de les utiliser pour préparer une série de corps. Les composés du zinc et du magnésium sont particulièrement importants en synthèse organique.

Les composés organométalliques ont joué un grand rôle dans le développement de la chimie organique, particulièrement dans les méthodes de synthèse. Les travaux de A. Boutlérov, A. Zaïtsev, E. Wagner, F. Beilstein, S. Réformatsky et de leurs élèves aboutirent, dans la deuxième moitié du XIX[e] siècle, à des méthodes de préparation des cétones, des alcools tertiaires et secondaires et de certains composés organométalliques à l'aide de composés organozinciques.

Les organomagnésiens mixtes, étudiés pour la première fois par Grignard *, sont exceptionnellement importants en synthèse organique. On peut obtenir, grace à eux, des corps appartenant à des classes de composés organiques très variées (hydrocarbures, alcools, éthers, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, esters. nitriles), ainsi que d'autres composés organométalliques.

Le *plomb tétraéthyle* $(C_2H_5)_4Pb$ occupe une place particulière parmi les organométalliques. L'utilisation de ce corps, comme antidétonant très efficace **, a conduit plusieurs pays à édifier des usines destinées à sa production massive.

Le plomb tétraéthyle $(C_2H_5)_4Pb$ est un liquide incolore lourd (densité relative 1,65 environ), d'odeur nauséabonde.

On le prépare par action du chlorure d'éthyle sur un alliage plomb-sodium :

$$4C_2H_5Cl + 4NaPb \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 3Pb + 4NaCl$$

Ses vapeurs sont très toxiques.

49. Composés organozinciques. On les prépare en chauffant des iodures d'alcoyle avec du zinc. La réaction se déroule en deux phases. Il se forme d'abord un organozincique mixte, par exemple l'iodure d'éthyle-zinc cristallisé :

$$C_2H_5I + Zn \longrightarrow C_2H_5-Zn-I$$

qui se transforme à haute température en zincdiéthyle liquide

$$\begin{array}{l} C_2H_5-\boxed{Zn-I} \\ C_2H_5-Zn-\boxed{I} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>Zn + ZnI_2$$

Les organozinciques s'enflamment spontanément à l'air et brûlent avec une flamme bleu foncé; l'eau les décompose en hydrocarbures et hydroxydes de zinc :

$$Zn\!\!<\begin{array}{l} \boxed{CH_3+H}-O-H \\ \boxed{CH_3+H}-O-H \end{array} \longrightarrow 2CH_4 + Zn(OH)_2$$

Pour qu'ils ne s'enflamment pas, on doit utiliser les organozinciques en atmosphère de gaz carbonique, hydrogène ou azote secs.

* *Victor Grignard* (1871-1935), grand organicien français, reçut le prix Nobel pour sa découverte des organomagnésiens. Il montra que le magnésium métallique réagit sur les iodures d'alcoyle dissous dans l'éther anhydre, en formant une solution d'éthérates d'organomagnésiens mixtes suivant le schéma :

$$AlcI + Mg \longrightarrow Alc-Mg-I$$

Les organomagnésiens sont les composés les plus réactifs.

** Les antidétonants sont des additifs destinés à empêcher la détonation des carburants dans les cylindres de moteurs à combustion interne.

50. Composés organomagnésiens. On les obtient par addition d'un halogénure d'alcoyle à des copeaux de magnésium métallique, sous une couche d'éther anhydre *. La réaction est à ce point violente que l'éther entre en ébullition.

Il se forme un composé organométallique mixte R—Mg—X (R étant un radical et X un halogène), par exemple:

$$C_3H_7I + Mg \longrightarrow C_3H_7MgI$$

Les composés organométalliques ainsi préparés sont chimiquement liés à l'éther. Ils participent aux mêmes réactions que les organomagnésiens individuels, c'est-à-dire non liés à l'éther. C'est pourquoi on ne les sépare généralement pas de leur solution, et on les utilise tels quels en synthèse.

Les organomagnésiens individuels se préparent, comme le montra V. Tchélintsev, par addition à une solution d'halogénure d'alcoyle dans le benzène, de copeaux de magnésium et de quelques gouttes d'éther ou de diméthylaniline, jouant le rôle de catalyseurs.

Les organomagnésiens mixtes ne sont pas inflammables à l'air. L'eau, les alcools et les autres corps renfermant un groupe hydroxyle (ainsi que les amines primaires et secondaires) les décomposent facilement en formant des hydrocarbures:

$$2CH_3-\boxed{Mg-I+H-O}-H \longrightarrow 2CH_4+Mg(OH)I$$

$$CH_3-\boxed{Mg-I+C_2H_5-O}-H \longrightarrow CH_4+C_2H_5OMgI$$

C'est la base du procédé, proposé en 1920 par L. Tchougaev et mis au point par F. Tsérévitinov, de dosage quantitatif des groupes hydroxyles dans les composés organiques: on traite une prise d'essai de la substance à étudier par l'iodure de méthyle-magnésium et on mesure le volume de méthane dégagé.

51. Composés organoaluminiques. Ces composés résultent généralement de la réaction des alcoyles d'iode et de l'aluminium:

$$2Al+3CH_3I \longrightarrow CH_3AlI_2+(CH_3)_2AlI$$

$$2(CH_3)_2AlI \longrightarrow Al(CH_3)_3+CH_3AlI_2$$

Dans l'industrie, *l'aluminium trialcoyle* s'obtient à partir d'oléfine, d'hydrogène et d'aluminium finement divisé, à 100-120° C, sous pression:

$$Al+3CH_2=CH_2+1^1/_2H \longrightarrow Al(C_2H_5)_3$$

L'*aluminium triméthyle* $Al(CH_3)_3$ est un liquide (Eb. 130°) qui

* Sans éther, le magnésium métallique ne réagit que difficilement sur les halogénures d'alcoyle. L'éther est donc le catalyseur de cette réaction.

s'enflamme à l'air libre. L'*aluminium triéthyle* $Al(C_2H_5)_3$ bout à 194°. On connaît des dérivés d'aluminium primaires, secondaires et tertiaires.

Les composés organoaluminiques sont utilisés dans l'industrie, car ils permettent de réaliser toute une gamme d'importantes synthèses. C'est ainsi qu'en présence d'aluminium triéthyle on obtient un polythène à structure non ramifiée (p. 85).

52. Composés organosiliciques. Le silicium appartient au groupe IV de la classification périodique, comme le carbone, et il ressemble à ce dernier par le type de ses composés les plus simples. Cependant, les propriétés chimiques des composés du carbone et du silicium sont très différentes les unes des autres, notamment leur aptitude à former des chaînes: alors que les composés du carbone possèdent de longues chaînes d'atomes C—C, le silicium ne peut former des chaînes de plus de six atomes de Si. Les *siliciures d'hydrogène* ou *silanes* sont des composés très instables qui s'enflamment spontanément à l'air. Les premiers termes de la série des silanes sont des gaz ou des liquides volatils: le monosilane (silicométhane) SiH_4 (point d'ébullition —112°), le disilane (silicoéthane) Si_2H_6 (Eb. —44°) et le trisilane (silicopropane) Si_3H_8 (Eb. +53°).

Les dérivés chlorés des silanes sont également instables et très réactifs: le chlorosilane SiH_3Cl, le trichlorosilane $SiHCl_3$ (silicochloroforme), le tétrachlorure de silicium $SiCl_4$. Tous ces corps sont énergiquement hydrolysés par l'eau; avec les organozinciques et les organomagnésiens, ils forment des composés organosiliciques, les *alcoylsilanes*:

$$C_2H_5\,\boxed{MgBr + Cl}\,SiH_3 \longrightarrow C_2H_5-SiH_3$$

$$SiCl_4 \xrightarrow{+CH_3MgI} \underset{\text{méthyltrichlorosilane}}{CH_3-SiCl_3} \xrightarrow{+CH_3MgJ} \underset{\text{dichlorodiméthylsilane}}{(CH_3)_2-SiCl_2} \xrightarrow{2CH_3MgJ} \underset{\text{tétraméthylsilane}}{(CH_3)_4Si}$$

Pratiquement, à la place des organomagnésiens mixtes, on utilise un mélange d'halogénures d'alcoyle et de magnésium:

$$SiCl_4 \xrightarrow{C_2H_5Br + Mg} C_2H_5-SiCl_3 \xrightarrow{C_2H_5Br+Mg} (C_2H_5)_2SiCl_2$$

Les plus stables sont les alcoylsilanes dont le silicium est dépourvu d'hydrogène, les *tétraalcoylsilanes*.

Les alcoylchlorosilanes, qui donnent par hydrolyse les *silanols* (ou *silicols*), sont utilisés industriellement:

$$(C_2H_5)_2SiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{diéthylsilanediol}}{(C_2H_5)_2Si(OH)_2} + 2HCl$$

Les dialcoylsilanediols sont très instables: ils se condensent facilement, avec élimination d'eau, en formant des *polysiloxanes*, dits *silicones* :

$$\boxed{H}\,O-\underset{C_2H_5}{\overset{C_2H_5}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-\boxed{OH+H}\,O-\underset{C_2H_5}{\overset{C_2H_5}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-\boxed{OH+H}\,O-\underset{C_2H_5}{\overset{C_2H_5}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-\boxed{OH}\longrightarrow$$

$$\longrightarrow\cdots O-Si(C_2H_5)_2-O-Si(C_2H_5)_2-O-Si(C_2H_5)_2-$$

Ainsi, le silicium a une tendance caractéristique à la formation de *chaînes siloxaniques.*

Les polymères organosiliciques peuvent être liquides, solides et cassants, ou très élastiques, caoutchouteux. Leur caractéristique essentielle, comparée aux polymères organiques, est leur stabilité thermique supérieure.

Etant donné leur remarquable stabilité à très basses (—100° C) comme à très hautes températures (+300° C et davantage), les polymères organosiliciques jouent actuellement un rôle très important dans l'industrie. C'est ainsi qu'on les emploie en électrotechnique (par exemple pour améliorer les moteurs électriques utilisés dans les mines), dans les transports, ainsi que dans la radiotechnique, l'industrie aéronautique, etc.

Le caoutchouc de silicone s'obtient par hydrolyse du diméthyldichlorosilane auquel cas la chaîne siloxanique aura la forme suivante :

$$\cdots-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-\cdots$$

Le caoutchouc de silicone est blanc ; sa résistance mécanique est peu élevée, mais là où on a besoin d'une matière d'une élasticité pratiquement constante pour un très large intervalle de températures, il est irremplaçable.

Les silicones ont une foule d'autres applications importantes dans l'industrie. On utilise beaucoup les huiles aux silicones, d'une stabilité thermique élevée et d'une viscosité pratiquement constante pour un large intervalle de températures. Les lubrifiants aux silicones sont également utilisés en laboratoire ; ils sont très stables et ne s'oxydent pas, même en présence d'ozone.

Les molécules du polymère sont symétriques, ce qui implique leur absence de polarité. C'est pourquoi les polymères sont des isolants, les radicaux hydrocarbures leur communiquant des propriétés hydrophobes qui ouvrent *a priori* aux silicones une série de domai-

nes d'application technique. Ainsi, on prépare actuellement des matériaux imperméables à l'eau, mais perméables à l'air (carton, porcelaine, brique), en les soumettant à des vapeurs de composés organosiliciques. Les composés organosiliciques réagissent avec l'eau :

```
                   C2H5                           C2H5
                    |                              |
H|-O-[H+Cl]-Si-[Cl+H]-O-[H+Cl]-Si-Cl
                    |                              |
                   C2H5                          [Cl
                                                   +
                                                   H]
                                                   |
                                                   O
                                                   |
                                                  [H
                                                   +
                                                   Cl]                          C2H5
                                                   |                              |
                         H-O-[H+Cl]-Si-[Cl+H]-O-[H+Cl]-Si-|Cl
                                                   |                              |
                                                  C2H5                          C2H5
```

Il se forme alors, dans les pores du matériau, des pellicules de silicones imperméables :

```
          C2H5    C2H5
           |       |
  ···—O—Si—O—Si—···
           |       |
          C2H5     O      C2H5
                   |       |
         ···—O—Si—O—Si—···
                   |       |
                  C2H5    C2H5
```

Les plastiques à base de composés organosiliciques sont très utilisés en électrotechnique pour la fabrication de matériaux d'isolation thermostables.

K. Andrianov fit beaucoup pour la création et le développement de la chimie. des polymères organosiliciques.

53. Composés organophosphorés et organoarséniés. Le phosphore et l'arsenic, comme l'azote, appartiennent au groupe V de la classification périodique des éléments. Ils forment des composés hydrogènes: PH_3, AsH_3, analogues à NH_3. Le phosphure d'hydrogène, comme l'ammoniac, peut, en se fixant aux acides, donner des sels de phosphonium, l'iodure de phosphonium PH_4I par exemple. Ces sels de phosphonium sont moins stables et plus facilement hydrolysés par l'eau que les sels d'ammonium. L'arséniure d'hydrogène ne forme pas de sels avec les acides, AsH_3 ayant un caractère basique faiblement accusé.

De même qu'il y a des dérivés organiques de l'ammoniac (amines, cf. Ch. XIII), il peut exister des dérivés organiques du phosphure d'hydrogène et de l'arséniure d'hydrogène.

Il existe deux types de composés organophosphorés, les *phosphines* et les *acides alcoylphosphiniques*.

Les *phosphines* peuvent être obtenues par action de dérivés trihalogénés du phosphore sur des composés organométalliques:

$$2PCl_3 + 3Zn(CH_3)_3 \longrightarrow 2P(CH_3)_3 + 3ZnCl_2$$

On distingue les phosphines primaires, secondaires et tertiaires (analogues aux amines primaires, secondaires et tertiaires):

phosphine primaire	phosphine secondaire	phosphine tertiaire
$P(CH_3)(H)(H)$	$P(CH_3)(CH_3)(H)$	$P(CH_3)(CH_3)(CH_3)$

L'introduction de groupes alcoyles dans la molécule de phosphure d'hydrogène augmente sa basicité, comme il en est pour les dérivés de l'ammoniac. Ainsi, les phosphines tertiaires peuvent fixer des halogénures d'alcoyle en formant des sels de phosphonium quaternaire :

$$P(CH_3)_3 + CH_3I \longrightarrow [P(CH_3)_4]I$$

Les phosphines sont des gaz ou des liquides à odeur désagréable, très toxiques, insolubles dans l'eau. Elles s'oxydent facilement à l'air et peuvent même s'enflammer spontanément. En s'oxydant, elles forment des oxydes de phosphine:

$$(CH_3)_3P + O \longrightarrow (CH_3)_3P{=}O$$

Les solutions aqueuses de phosphines ne présentent pas de réaction alcaline (à la différence des amines), mais elles forment des sels avec les acides forts:

$$PH_2(CH_3) + HCl \longrightarrow [PH_3(CH_3)]Cl$$

Les phosphines tertiaires servent à déceler qualitativement le sulfure de carbone avec lequel elles forment des produits d'addition rouge vif peu solubles:

$$(C_2H_5)_3P + CS_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3P \cdot CS_2$$

Les *acides alcoylphosphiniques* sont obtenus par oxydation des phosphines primaires et secondaires par l'acide nitrique :

$$CH_3-P\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix} + 3O \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} \qquad \begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}\!\!>P-H + 2O \rightarrow \begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}\!\!>\underset{\underset{O}{\|}}{P}-OH$$

phosphine primaire — acide monoalcoylphosphonique — phosphine secondaire — acide dialcoylphosphinique

Les acides alcoylphosphiniques, comme le montrent leurs formules, peuvent être considérés comme des dérivés de l'acide orthophosphorique $HO-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$, dont un ou deux groupes hydroxyles sont remplacés par des alcoyles. Les acides alcoylphosphiniques sont des corps cristallisés incolores, très solubles dans l'eau. Parmi leurs dérivés il faut mentionner le cyanure ester N-diméthylamine phosphinique, dit « tabun » *.

$$\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}\!\!>N-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{CN}{P}}-O-C_2H_5$$

Le tabun est un liquide peu soluble dans l'eau à température ordinaire, à une légère odeur fruitée, qui est un poison violent. Les vapeurs de tabun agissent directement par contact de la peau, des muqueuses et des voies respiratoires, provoquant des maux de tête et un rétrécissement du pupille.

Fortement concentré, il est mortel.

De nombreux esters d'acides alcoylphosphiniques sont utilisés comme insecticides. Pour anéantir les pucerons, tiques et autres parasites des plantes, on utilise en général des insecticides de contact, le *thiophos* ** et le *carbophos* :

$$\begin{smallmatrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{smallmatrix}\!\!>\underset{\underset{S}{\|}}{P}-OC_6H_4NO_2 \qquad \begin{smallmatrix}CH_3O\\CH_3O\end{smallmatrix}\!\!>\underset{\underset{S}{\|}}{P}-S-\underset{\underset{CH_2COOC_2H_5}{|}}{CH}-COOC_2H_5$$

thiophos — carbophos

Le thiophos et le carbophos sont aisément utilisables sous forme d'émulsions aqueuses, dans les jardins particuliers. Le carbophos est une préparation efficace, peu toxique pour l'homme et les animaux domestiques.

* Le tabun fait partie des *trilons* qui comprennent également des phosphines fluorées (Sarin, Soman, 113), de toxicité analogue. (*N.d.T.*)

** En France, parathion ou S.N.P. (*N.d.T.*)

L'*octaméthyle* est un insecticide systématique *

$$\left[\begin{array}{l}(CH_3)_2N\diagdown \\ \quad\quad\quad\quad P- \\ (CH_3)_2N\diagup \| \\ \quad\quad\quad\quad\ O\end{array}\right]_2 O$$

De nombreux travaux sur l'étude des acides alcoylphosphiniques et de leurs dérivés ont été effectués par A. Arbouzov.

L'arsenic peut former des composés analogues aux composés organophosphorés, les *arsines*, corps peu solubles dans l'eau, à forte odeur désagréable, très toxiques:

$$As\begin{cases}CH_3\\H\\H\end{cases} \qquad As\begin{cases}CH_3\\CH_3\\H\end{cases}$$

méthylarsine — diméthylarsine

Les arsines sont très facilement oxydées par l'oxygène de l'air. Ce sont des corps neutres, inaptes à former des sels.

Certaines arsines furent utilisées en 1914 comme vésicants, la lewisite étant la plus toxique (p. 91).

Les acides *alcoylarsiniques* peuvent être considérés comme des dérivés de l'acide arsénique dans lequel les hydroxyles ont été remplacés par des alcoyles:

$$(HO)_2As(=O)-OH \qquad (CH_3)(HO)As(=O)-OH \qquad (CH_3)_2As(=O)-OH$$

acide arsénique — acide méthylarsonique — acide diméthylarsinique (cacodylique)

Les acides alcoylarsiniques sont moins toxiques que les arsines. Certains sont utilisés comme médicaments, par exemple l'*arrhénal*, méthylarsinate de sodium:

$$(CH_3)(NaO)As(=O)-ONa\cdot 6H_2O$$

ainsi que le sel de sodium de l'acide cacodylique, le *cacodylate de sodium*:

$$(CH_3)_2As(=O)-ONa\cdot 3H_2O$$

* Les insecticides systématiques pénètrent dans les plantes et les rendent toxiques pour les insectes.

ALCOOLS ET LEURS DÉRIVÉS

MONOALCOOLS SATURÉS. ALCANOLS $C_nH_{2n+1}-OH$

54. Structure des alcools. Nous avons déjà rencontré à plusieurs reprises des représentants de la classe des alcools. Comme nous l'avons mentionné (p. 33), Wurtz, puis Gerhardt, considéraient déjà les alcools comme des dérivés du type eau dans laquelle un hydrogène serait remplacé par un radical hydrocarbure

$$O\begin{cases}H\\H\end{cases} \qquad O\begin{cases}Alc\\H\end{cases}$$

Cette structure peut être confirmée par la réaction des halogénures d'alcoyle avec l'oxyde d'argent humide dont la fraction dissoute réagit comme un hydroxyle :

$$\underset{\text{iodure de méthyle}}{CH_3I} + Ag-OH \longrightarrow \underset{\text{alcool méthylique}}{CH_3-OH} + AgI$$

$$\underset{\text{iodure d'éthyle}}{CH_3-CH_2I} + Ag-OH \longrightarrow \underset{\text{alcool éthylique}}{CH_3-CH_2+OH} + AgI$$

ou sous la forme générale

$$R-I+Ag-OH \rightarrow R-OH+AgI$$

Même à basse température, l'atome d'halogène des halogénures d'alcoyle s'échange avec l'hydroxyle, et l'on obtient un alcool et de l'iodure d'argent peu soluble. La réaction de formation des alcools est totale (irréversible).

On peut donc considérer l'alcool comme un hydrocarbure dans lequel l'atome d'hydrogène est remplacé par un résidu aqueux, l'hydroxyle. Cependant l'hydrogène du groupe hydroxyle, lié à un oxygène, présente un caractère nettement différent de celui des hydrogènes liés à des carbones.

Suivant le nombre d'hydroxyles, on obtient des mono-, di-, trialcools, etc.

55. Homologie et isomérie des alcools. Comme les hydrocarbures saturés, les monoalcools forment une série homologue régulière:

$$C_nH_{2n+1}-H \qquad C_nH_{2n+1}-OH$$

paraffines — monoalcools saturés

Comme dans les autres séries homologues, chaque terme de la série des alcools diffère du précédent et du suivant d'un groupe CH_2.

Il est facile de voir que la teneur en oxygène diminue nettement alors que la teneur en carbone croît lorsqu'on passe des termes inférieurs de la série aux termes supérieurs:

	%C	%H	%O
CH_3-OH	37,48	12,58	49,93
C_2H_5-OH	52,14	13,13	34,73
C_3H_7-OH	59,96	13,42	26,62
C_4H_9-OH	64,81	13,60	21,59
$C_5H_{11}-OH$	68,13	13,72	18,15

Ceci explique que les alcools méthylique et éthylique brûlent avec une flamme incolore, et les alcools supérieurs dégagent par contre une flamme fuligineuse.

Selon le caractère de l'atome de carbone qui porte l'hydroxyle, on distingue les alcools primaires, secondaires et tertiaires. Les molécules des alcools primaires renferment le groupement monovalent $-CH_2OH$, lié à un seul radical (hydroxyle porté par un atome de carbone primaire). Les alcools secondaires ont un groupement divalent $>CH(OH)$, lié à deux radicaux (hydroxyle porté par un atome de carbone secondaire). Dans les molécules d'alcools tertiaires, on trouve le groupement trivalent $\rangle C-OH$, lié à trois radicaux (hydroxyle porté par un atome de carbone tertiaire). Désignant le radical par R, on peut écrire les formules de ces alcools sous la forme générale:

$$R-CH_2OH \qquad \begin{matrix} R \diagdown \\ \quad CH(OH) \\ R' \diagup \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R \diagdown \\ R'-C-OH \\ R'' \diagup \end{matrix}$$

alcool primaire — alcool secondaire — alcool tertiaire

Quant au nombre et au caractère des isomères, les alcools de formule générale $C_nH_{2n+1}-OH$ sont tout à fait semblables aux halogénures d'alcoyle de formule générale $C_nH_{2n+1}Cl$. Déterminons le nombre d'isomères d'alcools possibles pour les premiers termes de la série: considérons l'alcool le plus simple, l'alcool méthylique ou carbinol, H_3C-OH; lorsqu'on remplace par un groupe méthyle l'un des trois hydrogènes liés au carbone, on obtient un seul

et même alcool $CH_3—CH_2—OH$, méthylcarbinol ou alcool éthylique. On obtient deux isomères de l'homologue suivant $C_3H_7 — OH$, le premier en remplaçant l'hydrogène du groupe CH_3 de l'alcool éthylique par un méthyle:

$$CH_3—CH_2—CH_2OH$$

éthylcarbinol ou alcool *n*-propylique

le second par la substitution de l'hydrogène du groupe méthylénique:

$$CH_3CH(OH)—CH_3 \quad \text{ou} \quad (CH_3)_2CH—OH$$

diméthylcarbinol — **alcool isopropylique**

Ces deux isomères ont un squelette carboné de structure identique correspondant au seul hydrocarbure $CH_3—CH_2—CH_3$ (propane) et ne diffèrent que par la position de l'hydroxyle dans la chaîne.

L'homologue suivant, $C_4H_9—OH$, a 4 isomères:

I. Squelette carboné à structure normale

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH \qquad (1)$$

alcool butylique normal ou propylcarbinol

$$CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3 \qquad (2)$$

**alcool butylique secondaire
ou méthyléthylcarbinol**

II. Squelette carboné de l'isobutane (2-méthylpropane):

$$\begin{array}{l} CH_3—CH—CH_2(OH) \\ \qquad\;\; | \\ \qquad CH_3 \end{array} \qquad (3)$$

**alcool isobutylique primaire
ou isopropylcarbinol**

$$\begin{array}{l} CH_3—C(OH)—CH_3 \\ \qquad\;\; | \\ \qquad CH_3 \end{array} \qquad (4)$$

**alcool butylique tertiaire
ou triméthylcarbinol**

Le nombre d'isomères possibles * croît très rapidement lorsqu'on passe aux termes supérieurs de la série homologue:

$C_1—1$	$C_5—8$
$C_2—1$	$C_6—17$
$C_3—2$	$C_7—39$
$C_4—4$	$C_{10}—507$
	$C_{20}—5\,622\,109$

* Dans le compte du nombre d'isomères, on ne comprend pas les stéréoisomères (p. 150).

Comme on l'a montré sur une série d'isomères (par exemple, le méthylcarbinol, l'éthylcarbinol), dans les cas les plus simples, les noms des alcools peuvent être conformes à l'ancienne nomenclature « carbinol »: un isomère donné d'un alcool est considéré comme provenant du *carbinol* $CH_3 - OH$, dont on remplace les hydrogènes par des radicaux correspondants. Cependant, ce système ne permet de composer les noms des alcools que dans les cas les plus simples.

Suivant la nomenclature de Genève, ces noms se forment comme ceux des hydrocarbures et des dérivés halogénés. Le radical du nom de l'alcool est celui de l'hydrocarbure, la présence du groupe hydroxyle étant signalée par la terminaison *ol* suivie d'un chiffre indiquant l'atome qui porte l'hydroxyle. On commence la numération par l'extrémité de la chaîne la plus proche de l'hydroxyle. Il est évident que pour les alcools inférieurs (méthanol CH_3OH, éthanol C_2H_5OH), ce chiffre n'est pas nécessaire.

$$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_2OH$$ propanol-1

$$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{1}{C}H_3$$ propanol-2

$$\overset{1}{C}H_2(OH)-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H_3$$ 2-méthylpropanol-1

$$\overset{4}{C}H_2(OH)-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}H_3$$ 2-méthylbutanol-4

Comme le montre ce dernier exemple, en présence d'une chaîne ramifiée, le compte des atomes de carbone doit partir de l'extrémité de la chaîne la plus proche de la ramification.

56. Procédés de préparation des monoalcools. L'un des procédés généraux d'introduction d'un groupe hydroxyle dans les molécules de composés organiques est l'hydrolyse des dérivés halogénés des hydrocarbures en présence de solutions aqueuses * de bases :

$$C_nH_{2n+1}X + H-OH \rightleftarrows C_nH_{2n+1}OH + HX$$

où X est l'halogène (Cl, Br, I).

Par exemple:

$$(CH_3)_2CH-Br + H-OH \rightleftarrows (CH_3)_2CH(OH) + HBr$$

* Il faut rappeler que l'action de solutions *alcooliques* de bases provoquerait l'élimination des halogénures d'hydrogène, donc formerait une liaison insaturée (p. 73).

Les bases accélèrent le processus et, neutralisant l'acide formé, le rendent irréversible. Il est facile de voir que le squelette carboné reste inchangé. L'halogène étant fixé, dans les hydrocarbures halogénés, par une liaison non ionique, et les dérivés halogénés étant peu solubles dans l'eau, cette réaction s'effectue dans des conditions de chauffage prolongé.

Remarquons que l'aptitude à l'hydrolyse dépend de la nature de l'halogène. Suivant leur mobilité, les halogénures se classent dans l'ordre :

$$\text{chlorures} < \text{bromures} < \text{iodures}$$

ce qui signifie que les iodures s'hydrolysent plus facilement que les bromures et les chlorures.

Les halogènes, liés à un atome de carbone tertiaire, s'hydrolysent bien plus facilement que les dérivés halogénés des alcools secondaires et surtout primaires.

2. Comme on l'a déjà vu (p. 77), on peut obtenir des alcools par action de l'eau sur des hydrocarbures éthyléniques:

$$CH_2{=}CH_2 + HOH \longrightarrow CH_3{-}CH_2OH$$

La réaction a lieu à chaud en présence de catalyseurs: acide sulfurique, chlorure de zinc, etc. L'éthylène fournit un alcool primaire.

La réaction de formation de l'alcool éthylique à partir de l'éthylène fut étudiée en détail par A. Boutlérov, qui obtint cet alcool par hydratation de l'éthylène en présence d'acide sulfurique. Maintenant les alcools sont produits industriellement par hydratation des hydrocarbures insaturés. Ainsi, l'alcool isopropylique provient essentiellement du propylène. Pour économiser les matières premières alimentaires, on prépare l'alcool éthylique à partir de l'éthylène provenant des gaz de craquage, en l'envoyant dans l'acide sulfurique chauffé à 70°, sous 10 atmosphères.

L'hydratation directe de l'éthylène en présence de catalyseurs solides est plus complète.

Les homologues de l'éthylène forment des alcools secondaires et tertiaires, la fixation de l'eau s'effectuant suivant la règle de Markovnikov : l'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone le plus hydrogéné (p. 76):

$$\underset{\text{propylène}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} + HOH \longrightarrow \underset{\text{alcool isopropylique}}{CH_3{-}CH(OH){-}CH_3}$$

Corrélativement, considérons le processus de préparation d'un alcool à partir d'un autre alcool. Prenons, par exemple, l'alcool isobutylique (primaire), dont on tire l'isobutylène par déshydratation. L'hydratation de l'isobutylène produit directement du trimé-

thylcarbinol, c'est-à-dire de l'alcool tertiaire:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH_2+H-OH \xrightarrow{\qquad} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CH_3$$

2-méthylpropanol-1 2-méthylpropène 2-méthylpropanol-2

3. Les alcools peuvent être préparés par réduction des aldéhydes et cétones. Les premiers se transforment en alcools primaires, et les secondes en alcools secondaires (p. 179).

4. Les amines de formule générale $R-NH_2$ (primaires), sous l'action de l'acide nitreux, se transforment en alcools en libérant de l'azote (p. 337). Il faut penser que la réaction est complexe et s'accompagne souvent d'isomérisation.

5. La synthèse des alcools à l'aide d'organozinciques et d'organomagnésiens est très importante, surtout en laboratoire. On obtient ainsi des alcools dont le squelette carboné est plus complexe que celui des corps initiaux, le plus souvent des aldéhydes et des cétones (p. 180), des chlorures d'acides et des esters.

6. Industriellement, on prépare de grandes quantités d'alcool à partir de plantes contenant de l'amidon: pomme de terre, riz, céréales, etc. Cependant, on a récemment mis au point différents procédés de préparation d'alcool à partir de matière première non alimentaire. Ainsi l'alcool éthylique peut-il être obtenu par fermentation d'un mélange d'hydrates de carbone (glucose) provenant de l'hydrolyse acide de la cellulose contenue dans la sciure et d'autres déchets de l'industrie forestière. On l'appelle *alcool « d'hydrolyse »* (il renferme également un peu d'alcool méthylique). On l'utilise dans la préparation du caoutchouc synthétique. On a proposé des procédés de préparation des alcools par fermentation des produits d'hydrolyse de la tourbe jeune et des lessives sulfitiques, sous-produits de la fabrication de la cellulose à papier.

Comme on l'a montré plus haut (p. 128), on prépare de grandes quantités d'alcool par hydratation de l'éthylène.

57. Propriétés physiques. La comparaison des propriétés physiques d'un ensemble de composés, à l'intérieur de différentes séries homologues, permet de déterminer les lois permanentes caractéristiques de cet ensemble. Par exemple la variation régulière des points d'ébullition des composés à structure normale est particulièrement nette. Chez les hydrocarbures saturés, dérivés chlorés, bromés, iodés et alcools primaires, le point d'ébullition croît régulièrement en fonction de la longueur de la chaîne. En comparant les propriétés des dérivés halogénés, il est facile de voir que, dans une même molécule d'hydrocarbure, le remplacement de l'atome d'hydrogène par Cl, Br, I conduit à une augmentation de la masse moléculaire et à une élévation du point de fusion. Si on remplace l'atome Cl (poids équivalent 35,5) par le groupe plus léger OH (poids équivalent 17), on observe non plus une baisse, mais une élévation notable

du point de fusion. Par exemple :

	Masse moléculaire	Eb. °C
C_2H_5Cl	64,5	12,4
C_2H_5Br	109	38,4
C_2H_5I	156	72,3
C_2H_5OH	46	78,4

Quelle est l'origine de ce phénomène ? Souvenons-nous que les halogénures d'hydrogène (gaz) ont un point d'ébullition nettement inférieur à celui de l'eau. L'analogie entre l'eau et l'alcool est manifeste, leurs molécules par exemple renferment toutes deux un groupe hydroxyle. La liaison entre l'oxygène et l'hydrogène dans la molécule d'alcool, comme dans la molécule d'eau, est partiellement ionique. Rappelons (p. 64) que dans la molécule d'eau, les liaisons entre l'hydrogène et l'oxygène sont orientées de telle sorte qu'elles forment un angle au sommet duquel se trouve l'oxygène. Il en résulte que la répartition des charges est asymétrique, et la molécule a un moment dipolaire assez élevé ($\mu = 1{,}85$) ; entre l'oxygène et l'hydrogène s'établit une liaison partiellement ionique, les charges positives et négatives partielles qui apparaissent sur l'oxygène et l'hydrogène étant approximativement égales au tiers de la charge de l'électron :

```
       O(--)
      /  \
  (+)H    H(+)
```

Le caractère polaire des molécules d'eau explique leur attraction mutuelle, c'est pourquoi l'eau est un composé associé $(H_2O)_x$:

```
...O—H...O—H...O—H...
   |     |     |
   H     H     H
```

Le moment dipolaire de l'alcool éthylique ($\mu = 1{,}7$) est voisin de celui de l'eau. Les molécules d'alcool réagissent également entre elles et forment des molécules associées :

```
O—H...O—H...O—H...O—H...
|     |     |     |
R     R     R     R
```

Les points d'ébullition exceptionnellement élevés de l'alcool méthylique et de l'eau, par rapport à ceux de l'iodure de méthyle ou de l'iodure d'hydrogène, s'expliquent précisément par ce phénomène d'association.

Dans la série des alcools à structure normale, comme dans les autres séries homologues, les points d'ébullition croissent régulièrement en fonction de la longueur de la chaîne. Soulignons que parmi les isomères, les alcools tertiaires ont le point d'ébullition le plus bas, et les alcools primaires à structure ramifiée, le plus élevé.

L'analogie entre les alcools et l'eau se manifeste également dans leur solubilité. Les alcools méthylique, éthylique et propylique sont miscibles à l'eau en toutes proportions; les molécules d'eau, de même que les molécules d'alcool, se caractérisent par leurs moments dipolaires élevés, qui rendent possible leur interaction mutuelle. Ainsi s'explique la grande solubilité des alcools méthylique, éthylique et propylique dans l'eau. En outre, l'alcool peut former avec l'eau des hydrates, ce que prouvent l'élévation de température observée lors du mélange alcool-eau et la diminution du volume de ce mélange, inférieur à la somme des volumes initiaux d'alcool et d'eau.

Les alcools butyliques et amyliques ont une solubilité dans l'eau restreinte. Quant aux homologues supérieurs, ils sont insolubles dans l'eau. La solubilité des alcools tertiaires est supérieure à celle des alcools primaires et secondaires isomères.

La densité relative des alcools est inférieure à l'unité, c'est-à-dire qu'ils sont plus légers que l'eau. L'odeur des alcools inférieurs est faible mais caractéristique; les alcools moyens ont une odeur forte, parfois désagréable.

Tableau 4

Propriétés physiques des alcools butyliques

Alcool	Formule	Point de fusion en °C	Point d'ébullition en °C, sous 760 mm Hg	Solubilité dans 100 g d'eau à 20°, g
Butylique normal primaire	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	—89,6	117,9	8,3
Isobutylique . . .	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	—108	108,1	9,5
Butylique normal secondaire . . .	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	—114,7	99,5	13
Butylique tertiaire	$(CH_3)_3C(OH)$	+25,5	82,8	Miscible en toutes proportions

58. Propriétés chimiques. Les alcools n'ont ni propriétés acides, ni propriétés basiques; concentrés ou dilués, ils ne sont pas conducteurs du courant électrique de façon notable. Les liaisons des atomes sont homéopolaires (p. 60):

```
   H  H
   ·· ·· ··
H:C:C:O:H
   ·· ·· ··
   H  H
```

Les alcools, grâce à leur obtention facile et à leur réactivité, jouent un grand rôle dans différentes synthèses.

Nous allons étudier les différents groupes de transformation des alcools dans l'ordre de participation des atomes suivant :

$$
\begin{array}{c}
\quad\ \text{II}\quad \text{I} \\
-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\
\text{III}\,| \\
\text{H}
\end{array}
$$

I. Réactions auxquelles ne participe que l'hydrogène du groupe hydroxyle.

II. Réactions dues aux propriétés de l'hydroxyle même.

III. Réactions d'oxydation auxquelles prennent part simultanément l'hydroxyle, les atomes d'hydrogène du radical et, dans certains cas également, les atomes de carbone (chez les alcools tertiaires).

I. *Réactions avec participation de l'hydrogène du groupe hydroxyle.* L'atome d'hydrogène de l'hydroxyle, doué d'une grande mobilité, se prête facilement aux réactions de substitution.

1. Remplacement de l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle par un métal. Les corps résultant d'une telle substitution sont dits *alcoolates*:

$$2R-OH+2Na \longrightarrow \underset{\text{alcoolate de sodium}}{2R-ONa}+H_2$$

Les alcoolates formés par l'alcool méthylique sont des *méthylates*, ceux provenant de l'alcool éthylique des *éthylates*.

Les alcoolates sont des corps solides, très solubles dans l'alcool. Les alcoolates de sodium sont des composés instables qui brunissent rapidement (résinification) à l'air, surtout à chaud. Le plus stable est le méthylate de sodium. En présence de traces d'humidité, l'alcoolate de sodium se décompose redonnant un alcool :

$$R-ONa+HOH \longrightarrow R-OH+NaOH$$

La réaction de formation des alcoolates souligne l'analogie de l'alcool avec l'eau. L'eau, au contact du sodium métallique, réagit violemment en dégageant de l'hydrogène; les alcools inférieurs, les plus proches de l'eau: CH_3-OH, C_2H_5-OH, réagissent aussi violemment avec le sodium, les alcools moyens plus faiblement, et les alcools supérieurs ne réagissent qu'à chaud. Il existe également des alcoolates d'autres métaux (de magnésium, d'aluminium, etc.).

2. Remplacement de l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle par des radicaux et formation d'esters complexes. La réaction des alcools avec

les acides organiques produit des esters:

$$CH_3-O\boxed{H+HO}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightleftarrows CH_3-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+H_2O$$

alcool méthylique — acide acétique — ester méthylacétique

La réaction de formation des esters s'appelle *réaction d'estérification.* Cette réaction est formellement semblable à la réaction de neutralisation, l'alcool y jouant le rôle de la base, et l'ester celui du sel. Cependant, bien que les alcools renferment un groupe hydroxyle OH, ils ne sont pas pour autant des bases. Ils sont neutres vis-à-vis du tournesol et de la phénolphtaléine. Les alcools, comme les esters, ne sont pas des composés ioniques. C'est pourquoi la réaction d'estérification, formellement semblable à la réaction de neutralisation, est réversible: l'eau décompose les esters en régénérant les corps initiaux, acide et alcool. Cette décomposition hydrolytique des esters est dite *réaction d'hydrolyse.*

La réaction d'estérification et ses produits sont extrêmement importants, c'est pourquoi ils seront étudiés plus en détail (p. 234).

II. *Réactions avec la participation de l'hydroxyle de l'alcool.* Le groupe hydroxyle de l'alcool est indissociable; cependant, dans certaines réactions, l'hydroxyle présente une mobilité notable et peut être remplacé ou éliminé.

1. R e m p l a c e m e n t d e l' h y d r o x y l e p a r u n h a l o g è n e e t f o r m a t i o n d' h a l o g é n u r e s d' a l c o y l e. On utilise généralement des composés halogénés du phosphore ou des halogénures d'hydrogène (p. 103) :

$$3C_2H_5-OH+PI_3 \rightleftarrows 3C_2H_5-I+H_3PO_3$$

$$C_2H_5-\boxed{OH+H}Br \rightleftarrows C_2H_5-Br+H_2O$$

L'obtention de dérivés halogénés des hydrocarbures par l'interaction des alcools avec les hydracides est un cas particulier de la réaction d'estérification. Les composés résultant de l'action des alcools sur les acides portent le nom d'esters, on peut considérer les halogénures d'alcoyle comme des esters d'alcools organiques et d'hydracides.

La réaction des alcools avec les hydracides est réversible, car l'eau décompose l'halogénure d'alcoyle formé (bromure d'éthyle) en régénérant les corps initiaux. Pour obtenir un bon rendement de bromure d'éthyle, il faut déplacer l'équilibre de gauche à droite, ce qui nécessite soit l'augmentation de la concentration des corps initiaux, soit l'élimination de l'eau du mélange réactionnel. La réaction est réalisée en présence de déshydratants, tels que H_2SO_4 concentré, ou bien par passage de l'hydracide à l'état gazeux dans l'alcool anhydre. Pour réduire l'eau présente, le plus pratique est d'opérer non pas avec l'hydracide, mais avec son sel, qui régénère l'hydracide sec en présence d'acide sulfurique concentré. Ce procédé est le meilleur, car l'hydracide « naissant » est plus actif.

2. F o r m a t i o n d'o l é f i n e s p a r d é s h y d r a t a t i o n. Lorsqu'on chauffe un alcool avec une grande quantité d'acide sulfurique concentré ou de chlorure de zinc, ou lorsqu'on envoie la vapeur d'alcool, à 350-500°, dans un tube de porcelaine, contenant de l'oxyde d'aluminium, l'alcool se déshydrate et l'on obtient des hydrocarbures éthyléniques:

$$CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_2=CH_2+H_2O$$

La formation d'une molécule d'eau s'effectue aux dépens de l'hydroxyle et d'un hydrogène porté par le carbone voisin. Les alcools tertiaires sont plus faciles à déshydrater que les secondaires, et les primaires sont les plus difficiles:

$$\underset{\text{2-méthylbutanol-2}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\boxed{OH}}{C}}-\underset{\boxed{H}}{CH}-CH_3} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{2-méthylbutène-2}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{C}=CH-CH_3}$$

La réaction de formation des hydrocarbures éthyléniques à partir des alcools permet de transformer les alcools primaires en alcools secondaires ou tertiaires. Rappelons que la réaction d'hydratation suit la règle de Markovnikov (p. 76). Ainsi en déshydratant l'alcool propylique primaire, on peut obtenir le propylène, et en fixant une molécule d'eau au propylène, on obtient l'alcool isopropylique:

$$\underset{\text{alcool propylique}}{CH_3-CH_2-CH_2-OH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{propylène}}{CH_3-CH=CH_2} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{alcool isopropylique}}{CH_3-\underset{\displaystyle OH}{CH}-CH_3}$$

En déshydratant l'alcool isobutylique, et en fixant une molécule d'eau à l'isobutylène, on obtient l'alcool butylique tertiaire:

$$\underset{\text{alcool isobutylique}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{CH}-CH_2OH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{isobutylène}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{C}=CH_2} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{alcool butylique tertiaire}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-CH_3}$$

En chauffant un excès d'alcool avec de l'acide sulfurique ou en faisant passer les vapeurs d'alcool sur du sulfate d'aluminium anhydre en poudre, à 200°, on obtient des éthers en plus des hydrocarbures éthyléniques (p. 166):

$$C_2H_5O\boxed{H+HO}-C_2H_5 \rightarrow (C_2H_5)_2O+H_2O$$

3. E l i m i n a t i o n d e l'h y d r o g è n e (d é s h y d r o g é n a t i o n). En faisant passer des vapeurs d'alcool, à 200-300°, sur des métaux (fer, zinc, cuivre finement divisé, etc.), on décompose les alcools primaires en aldéhyde et hydrogène et les alcools secondaires en cétone et hydrogène :

$$CH_3-CH_2-OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

alcool éthylique — aldéhyde acétique

$$CH_3-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + H_2$$

alcool isopropylique — acétone

III. *Réaction d'oxydation des alcools.* L'oxydation des alcools est généralement réalisée par des oxydants assez forts, tels que $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ ou $KMnO_4 + H_2SO_4$. Lors de l'oxydation des alcools, l'oxydant agit sur l'atome de carbone lié au groupe hydroxyle. Par conséquent, selon la nature de l'alcool oxydé, primaire, secondaire ou tertiaire, on obtient différents produits d'oxydation.

Dans le cas d'un alcool tertiaire, dépourvu d'hydrogène sur le carbone lié à l'hydroxyle, il y a rupture des liaisons carbonées et on obtient généralement plusieurs composés oxygénés à chaîne plus courte que celle de l'alcool initial.

L'oxydation des alcools secondaires produit des *cétones* (p. 177). Ainsi l'oxydation de l'alcool propylique secondaire (isopropylique) donne l'*acétone* :

$$(CH_3)_2C(OH)H + O \rightarrow (CH_3)_2C{=}O + H_2O$$

alcool isopropylique — acétone

ou sous la forme générale :

$$R-\underset{H}{\overset{R'}{C}}-OH + O \rightarrow R-\overset{R'}{C}(-O\boxed{H})(\boxed{OH}) \rightarrow R-\overset{R'}{C}{=}O + H_2O$$

alcool secondaire — cétone

L'oxydation des alcools primaires s'effectue de façon analogue, mais l'atome de carbone lié à l'hydroxyle possédant un atome d'hydrogène de plus que chez les alcools secondaires, les produits d'oxydation renferment le groupe $-C\begin{smallmatrix}{/\!/}O\\ \backslash H\end{smallmatrix}$, et sont dits *aldéhydes* (p. 175).

Ainsi, l'oxydation de l'alcool éthylique produit de l'aldéhyde acétique :

$$H_3C-\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH+O \longrightarrow \left[H_3C-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-O\,H\right] \longrightarrow H_3C-\overset{H}{C}=O+H_2O$$

aldéhyde acétique

ou sous la forme générale :

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH+O \longrightarrow R-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-O\,H \longrightarrow R-\overset{H}{C}=O+H_2O$$

alcool primaire — aldéhyde

59. Alcool méthylique (méthanol). La structure de l'alcool méthylique se traduit par la formule :

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-H \quad \text{ou} \quad CH_3-OH$$

Jusqu'à une époque récente, l'alcool méthylique était préparé presque exclusivement par pyrogénation du bois, c'est pourquoi on l'appelait « alcool de bois ».

Lors de la pyrogénation du bois, il se forme un gaz combustible, constitué de CO, CO_2, CH_4 et H_2, du charbon de bois et un distillat liquide qui se décante en une couche goudronneuse (goudron végétal) et une couche aqueuse (jus pyroligneux) qui renferme de l'acide acétique, de l'*alcool méthylique*, de l'acétone et une série d'autres corps. Ce mélange est traité par $Ca(OH)_2$, puis rectifié dans des appareils spéciaux et l'on obtient ainsi de l'alcool méthylique contenant une petite quantité d'eau et d'impuretés volatiles.

Actuellement, on produit surtout l'alcool méthylique de synthèse en envoyant un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, à haute température et sous forte pression, sur un catalyseur (oxyde de zinc mélangé à certains corps) :

$$CO+2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

La préparation de l'alcool méthylique par ce procédé diffère radicalement de sa préparation par pyrogénation du bois. Lors de celle-ci, l'alcool méthylique formé est le produit de décomposition d'un corps organique précis, la lignine, alors que la préparation

basée sur l'oxyde de carbone et l'hydrogène est une synthèse à partir de corps plus simples. La réalisation industrielle de synthèses de ce genre acquiert de plus en plus d'importance.

Les processus auxquels participent des *catalyseurs* sont essentiels dans la synthèse chimique industrielle moderne.

Catalyse homogène et hétérogène. Dans la synthèse de nombreux corps organiques, tant en laboratoire que dans l'industrie, les processus dans lesquels interviennent des catalyseurs, tiennent une très grande place.

L'un des premiers catalyseurs connus fut l'acide sulfurique: en chauffant de l'amidon avec de l'acide sulfurique dilué, K. Kirschoff (Pétersbourg, 1811) réalisa la saccharification de l'amidon et impulsa la production industrielle du glucose. L'acide sulfurique exerce une activité catalytique du même type (ainsi que certains autres acides) sur la réaction de déshydratation des alcools en éthers ou oléfines, ou sur la réaction inverse d'hydratation de ces corps en alcools correspondants. Ainsi, l'alcool éthylique additionné d'acide sulfurique concentré, à 140°, forme un éther, et à 170° il donne de l'éthylène. En chauffant l'éther ou l'éthylène en présence d'acide sulfurique dilué, on provoque la réaction inverse d'hydratation en alcool éthylique. L'acide sulfurique même n'est pas consommé, et s'il n'existait pas de réactions d'oxydation secondaires, il pourrait catalyser la transformation de quantités illimitées d'alcool ou d'éther. Si le corps à catalyser et le catalyseur se trouvent dans un même état physique, et ne présentent pas de surface de séparation nette (comme dans l'exemple décrit), la catalyse est dite *homogène*, si le catalyseur est un solide, et les réactifs des liquides ou des gaz, la catalyse est dite *hétérogène*. Le catalyseur ne peut accélérer toutes les réactions, mais seulement celles qui sont thermodynamiquement possibles dans des conditions données; dans le cas de réactions d'équilibre, le catalyseur ne déplace pas l'équilibre, c'est-à-dire il accélère identiquement les réactions directe et inverse. Une autre propriété caractéristique des catalyseurs est la spécificité ou sélectivité de leur action parmi les nombreuses réactions de transformation possibles, le catalyseur n'en accélère généralement qu'une, c'est-à-dire ne favorise l'obtention que d'un seul produit fini.

Les catalyseurs homogènes les plus importants, utilisés en chimie organique, sont les acides, les bases, le chlorure d'aluminium, les aluminates d'alcools, le fluorure de bore.

Des *ferments* variés (*enzymes*), qui sont des catalyseurs organiques très efficaces et sélectifs, ont une énorme importance, surtout dans les processus naturels (fermentation, digestion, respiration). Enfin, des catalyseurs organiques artificiels découverts récemment présentent également un intérêt croissant.

Parmi les catalyseurs hétérogènes les plus importants, utilisés en catalyse organique, il faut citer les alumosilicates, les oxydes de métaux (aluminium, chrome, cuivre, zinc, etc.) et métaux (platine, palladium, nickel, cuivre, fer, etc.) La fig. 15 présente le schéma d'un dispositif de laboratoire simple pour la transformation catalytique des corps organiques.

Le développement de la synthèse organique industrielle dépend en grande partie de la bonne utilisation de tel ou tel catalyseur. La catalyse est largement employée dans l'industrie chimique moderne, en particulier, dans la préparation du caoutchouc, des fibres synthétiques, des graisses alimentaires, des plastiques, etc.

La fig. 16 représente le schéma de l'appareil de fabrication de l'alcool méthylique de synthèse.

Le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène est comprimé à 120-250 atm par le compresseur *1* et passe par un système de filtres

(non représenté sur le schéma), qui retient les gouttes d'huile entraînées pendant la traversée du compresseur. Puis le mélange gazeux passe par le mélangeur *2*, où l'on recycle le gaz n'ayant pas réagi,

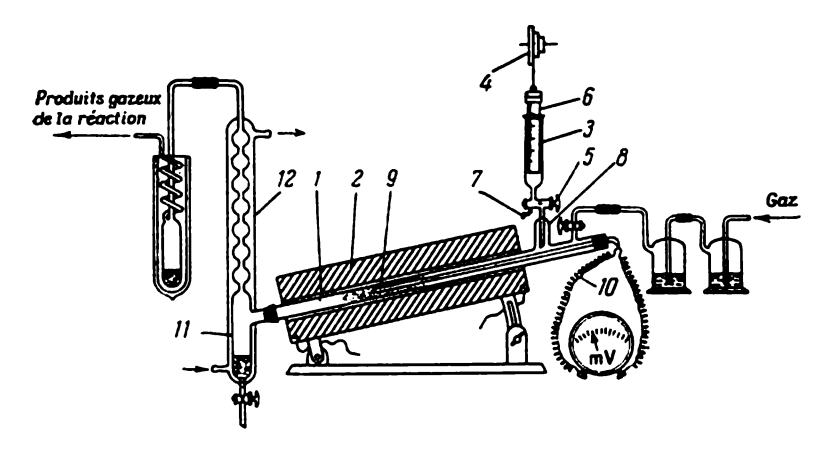


Fig. 15. Dispositif de laboratoire pour réactions catalytiques :
1 — réacteur (tube de quartz) ; *2* — four tubulaire ; *3* — injecteur pour l'admission du liquide initial ; *4* — poulie du moteur électrique ; *5* — robinet à deux voies (relié au réacteur) ; *6* — piston de l'injecteur ; *7* — ouverture par laquelle on aspire le liquide initial dans l'injecteur ; *8* — capillaire d'écoulement du liquide initial dans le réacteur ; *9* — catalyseur ; *10* — thermocouple pour la mesure de la température ; *11* — récepteur ; *12* — réfrigérant

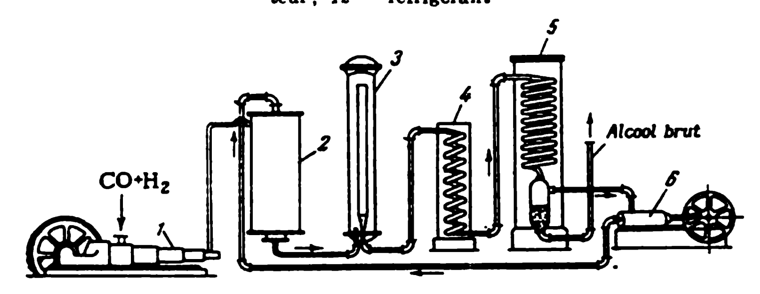


Fig. 16. Schéma de la fabrication de l'alcool méthylique de synthèse :
1 — compresseur ; *2* — mélangeur ; *3* — chambre de contact ; *4*, *5* — réfrigérants ; *6* — pompe

et l'ensemble est envoyé dans la chambre de contact *3* renfermant le catalyseur.

La chambre de contact a d'épaisses parois d'acier. Le catalyseur est placé dans un tube, disposé à l'intérieur de la chambre de contact de telle sorte qu'il reste un espace annulaire entre les parois de ce tube et les parois extérieures de l'appareil. Avant la réaction, la chambre de contact est chauffée électriquement ; on cesse ensuite

le chauffage, car la chaleur dégagée par la réaction suffit à maintenir la température souhaitée.

Le gaz pénètre dans la chambre de contact, remonte l'espace annulaire, y est chauffé par le dégagement de la chaleur de la réaction se produisant à l'intérieur de l'appareil, puis parvient au tube interne. A la sortie de l'appareil, la vapeur d'alcool méthylique est dirigée, en même temps que l'oxyde de carbone et l'hydrogène n'ayant pas réagi, dans les réfrigérants *4* et *5*. La vapeur d'alcool se condense dans le réservoir du second réfrigérant et est alors envoyée dans un récepteur. L'oxyde de carbone et l'hydrogène n'ayant pas réagi sont aspirés par la pompe *6* et renvoyés dans la chambre de contact après être passés à travers un filtre.

Le méthanol de synthèse est un produit beaucoup plus pur que l'alcool méthylique préparé par pyrogénation du bois, qui renferme toujours des traces d'acétone.

L'*alcool méthylique* est un liquide léger ($d_4^{20} = 0{,}79$), qui bout à 65°, se solidifie à —97°. Il brûle avec une flamme bleue. Absorbé même en faible quantité, l'alcool méthylique provoque un empoisonnement grave qui s'accompagne de troubles visuels (cécité). En grandes quantités, il peut être mortel. On l'utilise pour la fabrication de laques et de vernis, pour la production de formaldéhyde, pour la dénaturation de l'alcool éthylique. On l'emploie également en synthèse organique, pour introduire un groupe méthyle dans les molécules de différents corps. Il présente un grand intérêt pour la production de colorants et de préparations pharmaceutiques.

60. Alcool éthylique (éthanol). L'alcool éthylique est aujourd'hui synthétisé en quantités massives à partir de l'éthylène (p. 128), tiré des gaz de raffinage du pétrole et des gaz de craquage. Dans l'industrie, cette méthode l'emporte de beaucoup sur toutes les autres. On obtient des quantités importantes d'alcool éthylique à partir de déchets de l'industrie forestière (p. 129). L'alcool éthylique est appelé également « esprit de vin ». C'est un produit de la fermentation des sucres.

La fermentation alcoolique des sucres est provoquée par des levures. La température de fermentation la plus favorable est de 25 à 30°.

On qualifie de fermentation alcoolique la dissociation, s'effectuant par une série d'étapes, du dextrose (glucose) $C_6H_{12}O_6$ en alcool et gaz carbonique:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Pasteur supposait que la fermentation était indissolublement liée à la présence de cellules de levure vivantes. D'après lui, la fermentation était la conséquence d'une vie sans air, sans oxygène libre. L'hypothèse de Pasteur, universellement adoptée à l'époque, fut réfutée par un médecin russe M. Manasséina, qui établit à la suite d'une série d'expériences, que des cellules de levure complètement mortes pouvaient également provoquer la fermentation. En 1897,

26 ans après la publication des travaux de Manasséina, le chimiste allemand Büchner répéta ces expériences et confirma que la fermentation n'exigeait pas obligatoirement la présence de cellules vivantes. Pour détruire l'enveloppe cellulaire des levures; il les broya avec du sable et de la terre d'infusoires, et en comprimant cette masse sous une presse, il obtint un suc ne renfermant absolument plus de cellules vivantes. Néanmoins, l'addition d'une infime quantité de ce suc provoquait la fermentation d'une grande quantité de sucre. Pour réfuter l'affirmation selon laquelle la fermentation serait provoquée par du « protoplasma vivant » subsistant dans le suc comprimé, Büchner tua préalablement les levures avec de l'acétone, puis il montra que l'action du suc comprimé de telles levures était identique à celle du suc provenant de cellules vivantes.

Il est donc prouvé que la fermentation est provoquée par un corps qui se trouve à l'intérieur des cellules de levure, et qui reste actif hors de ces cellules.

Ce corps qui active la fermentation est appelé *zymase* et il se rattache à un groupe de corps dits *enzymes* ou *ferments*. Les enzymes, des corps sécrétés par des organismes vivants, constituent des catalyseurs organiques très efficaces. A la différence des catalyseurs classiques, les enzymes sont en général très spécifiques et ne sont capables d'agir que sur certains corps organiques.

L'équation citée ci-dessus n'exprime que le bilan général de la fermentation alcoolique. En effet, cette fermentation présente une série de processus chimiques, dont le résultat est l'obtention de différents corps à partir du dextrose (p. 312). Selon toute probabilité, chacun de ces processus est provoqué par une enzyme particulière.

En U.R.S.S., pour préparer les alcools de consommation on utilise les pommes de terre et les céréales. En cours de fermentation, les matières protéiques contenues dans ces produits se décomposent également en donnant une série d'impuretés. Pour les éliminer, on distille le liquide obtenu lors de la fermentation (le moût) qui, outre l'esprit-de-vin, contient des huiles empyreumatiques (alcools supérieurs volatils).

L'alcool obtenu par la distillation du moût est dit *brut*. On le redistille. Il en résulte de l'*alcool rectifié*, renfermant 95,5% de C_2H_5OH. Le résidu de redistillation est l'*huile empyreumatique*, liquide huileux qui se compose essentiellement d'alcools propylique, isobutylique et isoamylique.

L'alcool destiné à des fins techniques est dénaturé par l'addition de corps qui le rendent impropre à la consommation (formaline, alcool méthylique, bases pyridiniques, colorants).

L'*alcool éthylique* est un liquide incolore, très mobile, dont la densité relative à 0° est égale à 0,806. Il bout à 78° et ne se solidifie qu'à —110°,5, c'est pourquoi il est utilisé dans les thermomètres destinés à la mesure des basses températures (jusqu'à —50°). Il brûle avec une flamme faiblement éclairante. Il est miscible à l'eau en toutes proportions.

La détermination du pourcentage d'alcool dans les mélanges contenant l'eau s'effectue à l'aide de l'alcoomètre. C'est un aréomètre dont l'échelle porte non pas les valeurs des densités relatives mais les teneurs centésimales de l'alcool (degrés). On utilise parfois des alcoomètres qui indiquent la teneur de l'alcool en pourcentage pondéral.

L'alcool est un produit très important pour l'économie nationale. La production du caoutchouc synthétique en consomme une grande quantité. Il est utilisé pour la préparation de médicaments, pour la fabrication de parfums et eaux de Cologne, dans l'industrie des colorants, pour la production de vernis et de poudres sans fumée, etc. L'importance de l'alcool de synthèse s'accroît constamment ces dernières années.

L'alcool éthylique est très employé en biologie, pour la conservation des préparations botaniques et biologiques. On a souvent besoin d'un alcool anhydre: l'alcool « absolu ». Il est impossible de déshydrater complètement l'alcool par simple distillation, car il forme avec l'eau un *mélange azéotropique* contenant 95,6% d'alcool et 4,4% d'eau dont le point d'ébullition est 78°,15 (sous 760 mm Hg), alors que celui de l'alcool absolu est de 78°,37 et de l'eau 100°. Pour éliminer l'eau de ce mélange, il faut utiliser un dessiccatif, le chlorure de calcium, qui forme avec l'alcool le composé $CaCl_2 \times \times 3C_2H_5OH$, soluble dans l'alcool. On peut obtenir de l'alcool presque anhydre en laissant le produit de rectification en contact prolongé avec de la poudre de sulfate de cuivre anhydre préparée par calcination du sulfate de cuivre. Ce sel extrait la quasi-totalité de l'eau de l'alcool, dans lequel il est lui-même insoluble.

On peut procéder à une déshydratation plus poussée en faisant bouillir pendant plusieurs heures l'alcool avec une grande quantité de chaux vive, puis en le distillant, tout en protégeant le distillat du contact avec l'air humide.

61. Alcools propyliques, butyliques et amyliques. Il existe deux isomères de l'*alcool propylique*: l'alcool propylique primaire (normal) qui bout à 97°, et l'alcool propylique secondaire (isopropylique) qui bout à 82,4°:

$$\underset{\text{alcool propylique primaire}}{CH_3-CH_2-CH_2OH} \qquad \underset{\text{alcool propylique secondaire}}{CH_3-CH(OH)-CH_3}$$

La structure de l'alcool propylique primaire se déduit du fait que, par oxydation, il se transforme en acide propionique:

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{O} \underset{\text{acide propionique}}{CH_3CH_2COOH}$$

L'alcool propylique se trouve en faible quantité dans l'huile empyreumatique. L'alcool isopropylique est obtenu par hydratation

du propylène contenu dans les gaz de craquage du pétrole ; on l'utilise comme solvant.

Comme nous l'avons déjà mentionné, les *alcools butyliques* C_4H_9OH ont, d'après la théorie de la structure chimique, quatre isomères possibles qui tous ont été préparés, et dont la structure a été rigoureusement prouvée.

L'*alcool n-butylique* (butanol-1) a un point d'ébullition supérieur à celui des autres isomères (117,9°) ; 100 g d'eau en dissolvent 8,3 parties. Il s'oxyde en formant de l'acide butyrique normal, ce qui indique sa structure :

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3-CH_2-CH_2-COOH$$

L'alcool *n*-butylique est maintenant un produit courant, car on le prépare industriellement par la fermentation dite « acétono-butylique » du glucose sous l'action de bactéries spéciales.

L'*alcool isobutylique* (2-méthylpropanol-1) est connu depuis longtemps, car c'est un des produits de la distillation des huiles empyreumatiques, obtenues lors de la fermentation alcoolique (p. 139) ; par oxydation, il se transforme en acide isobutyrique (il s'agit donc d'un alcool primaire)

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH-CH_2OH \xrightarrow{O} \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH-COOH$$

L'alcool isobutylique est assez peu soluble dans l'eau.

L'*alcool butylique secondaire* (butanol-2) se transforme par déshydratation en butène-2:

$$CH_3-CH(OH)CH_2-CH_3 \xrightarrow{-HO_2} CH_3-CH=CH-CH_3$$

L'oxydation du butanol-2 produit de la cétone correspondante ($CH_3-CO-CH_2-CH_3$, méthyléthylcétone), ce qui confirme sa structure. On l'emploie sous forme des esters des acides acétique, butyrique et autres, pour la production d'essences de fruits artificielles et pour la préparation de certains produits de parfumerie (musc artificiel), ainsi que de médicaments.

L'*alcool tertiobutylique* (2-méthylpropanol-2, triméthylcarbinol) fut préparé en 1864 par Boutlérov, par action du zinc diméthyle sur l'acétone :

$$\begin{matrix} & CH_3 \\ & | \\ CH_3- & C \\ & \| \\ & O \end{matrix} + Zn\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & CH_2 & \\ & | & \\ CH_3- & C & -CH_3 \\ & | & \\ & O-Zn-CH_3 & \end{matrix} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ CH_3- & C & -CH_3 \\ & | & \\ & OH & \end{matrix} + CH_3Zn(OH)$$

Le triméthylcarbinol cristallise à froid et fond à +25,5° ; son point d'ébullition est plus bas (83°) que celui de tous les alcools butyliques isomères ; il est miscible à l'eau en toutes proportions et exhale une odeur de camphre.

Comme on l'a déjà dit (p. 126), on connaît huit isomères de l'alcool à cinq atomes de carbone (*Tableau 5*).

Ces alcools sont les *alcools amyliques*.

Dans l'industrie, on les prépare à partir des gaz de craquage du pétrole.

La fraction amylique des huiles empyreumatiques renferme surtout de l'alcool « isoamylique », le 2-méthylbutanol-4 (IV), avec un peu de 2-méthylbutanol-1 (VII), optiquement actif. L'alcool isoamylique technique (appelé souvent « amylique ») a une odeur caractéristique ; la respiration de ses vapeurs irrite la gorge et provoque la toux. L'alcool amylique est peu soluble dans l'eau (2 parties pour 100 d'eau).

On l'utilise comme solvant, et pour la préparation d'esters d'acides organiques qui sont employés comme substances odoriférantes, l'acétate d'isoamyle ou essence de poire par exemple.

62. Activité optique des composés organiques. Certains alcools présentent des cas d'isomérie remarquables. On peut étudier ce phénomène sur l'exemple du 2-méthylbutanol-1 (I), qu'il est commode de représenter sous l'aspect de la formule II :

$$HO-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3 \qquad \text{(I)}$$

$$\overset{*}{C}(C_2H_5)(H)(CH_3)(CH_2OH) \qquad \text{(II)}$$

De cet alcool amylique on connaît deux isomères dont les molécules ont la même structure, traduite par la formule ci-dessus. Ces deux alcools isomères ont des propriétés chimiques semblables ainsi que la plupart de leurs propriétés physiques. Leurs densités relatives, points d'ébullition, indices de réfraction, etc., sont absolument identiques. Une seule propriété les distingue : traversé par de la lumière polarisée, l'un de ces alcools fait tourner le plan de polarisation du faisceau lumineux à droite (isomère dextrogyre), et l'autre à gauche (isomère lévogyre), d'un angle égal.

Certains solides, tels le quartz et le sulfate de lithium et de potassium double, peuvent faire tourner le plan de polarisation de la lumière mais à l'état cristallin seulement. Ces corps forment des cristaux qui sont les images spéculaires les uns des autres et ne peuvent pas être superposés. Autrement dit, ils sont comme un objet dépourvu du plan de symétrie relatif à son image dans un miroir. C'est exactement le cas des mains droite et gauche, ou des spirales identiques, enroulées dans des sens différents. Ces types de cristaux

Tableau 5

Isomérie des alcools amyliques

Isomérie du squelette carboné	Isomérie de position de l'hydroxyle	Formules des isomères
5 4 3 C—C—C— 2 1 —C—C	I C—C—C—C—C—OH (5 4 3 2 1)	$\overset{5}{CH_3}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{CH_2OH}$ pentanol-1
	II C—C—C—C—C (5 4 3 2 1), OH sur C2	$\overset{5}{CH_3}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH(OH)}-\overset{1}{CH_3}$ pentanol-2
	III C—C—C—C—C (5 4 3 2 1), OH sur C3	$\overset{5}{CH_3}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH(OH)}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{CH_3}$ pentanol-3
C sur C2 1 2 3 4 C—C—C—C	IV C—C—C—C—OH (1 2 3 4), C sur C2	CH_3, $\overset{1}{CH_3}$ >$\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-CH$ 2-méthylbutanol-4
	V C—C—C—C (1 2 3 4), C sur C2, OH sur C3	CH_3, $\overset{1}{CH_3}$ >$\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}-\overset{3}{CH(OH)}-\overset{4}{CH_3}$ 2-méthylbutanol-3
	VI C—C—C—C (1 2 3 4), C et OH sur C2	CH_3, $\overset{1}{CH_3}$ >$\overset{2}{C(OH)}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3}$ 2-méthylbutanol-2
	VII C—C—C—C (1 2 3 4), C sur C2, OH sur C1	CH_3, $HOH_2\overset{1}{C}$ >$\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3}$ 2-méthylbutanol-1
C 3 2 1 C—C—C C (C sur C2, en haut et en bas)	VIII C—C—C—OH (3 2 1), C sur C2 en haut et en bas	$\overset{3}{CH_3}-\overset{2}{C}(CH_3)_2-\overset{1}{CH_2OH}$ 2,2-diméthylpropanol-1

sont dits «*cristaux énantiomorphes*» (fig. 17). L'un d'eux dévie le plan de polarisation du faisceau lumineux à droite, l'autre à gauche. Si, par dissolution ou fusion, on détruit la structure cristalline de ces corps, ils perdent leur pouvoir rotatoire, celle-ci dépendant donc de la structure du cristal et non de la structure moléculaire même.

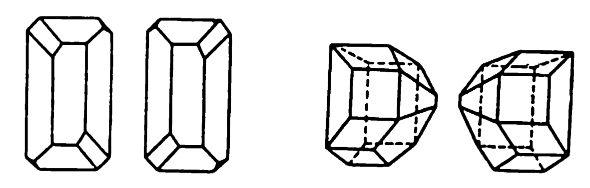


Fig. 17. Cristaux énantiomorphes

Il en est tout autrement pour le pouvoir rotatoire des alcools amyliques: ceux-ci sont optiquement actifs à la fois en solution et à l'état de vapeur. Par conséquent, l'origine de leur activité optique réside dans la structure moléculaire même.

Dans la molécule d'alcool amylique, l'atome de carbone (signalé par un astérisque dans la formule ci-dessus) est rattaché à un éthyle par une liaison, à un hydrogène par une autre liaison, à un méthyle par une troisième liaison, et au groupe CH_2OH par une quatrième. L'alcool amylique renferme donc un atome de carbone lié à quatre groupements *différents.* Un tel atome de carbone est dit *carbone asymétrique.*

Van't Hoff * découvrit en 1874 que la présence d'un carbone asymétrique dans une molécule suffisait pour expliquer l'activité optique du corps correspondant.

A titre d'exemple de composés organiques optiquement actifs, on peut citer:

$\overset{*}{C}$(H)—OH | \ CH_3 C_2H_5	$\overset{*}{C}$(H)—CH_2OH | \ CH_3 C_2H_5	$\overset{*}{C}$(H)—OH | \ CH_3 CH / \ CH_3 CH_3
alcool butylique secondaire ou méthyléthylcarbinol	2-méthylbutanol-1	méthylisopropylcarbinol ou 2-méthylbutanol-3
	alcools amyliques	alcools amyliques

---

* *Jacobus Henricus Van't Hoff*, chimiste néerlandais (1852-1911), est l'un des fondateurs (avec A. Le Bel) de la stéréochimie et de la chimie physique moderne. Prix Nobel de chimie, 1901.

Tous ces composés renferment un carbone asymétrique, désigné par $\overset{*}{C}$.

Il est évident que si on remplace, dans ces alcools, le groupe hydroxyle par un halogène, les dérivés halogénés ainsi obtenus renferment également un carbone asymétrique.

Il ne faut pas oublier que, lors de la synthèse de ces alcools à partir de composés optiquement inactifs, il apparaît un nombre égal de molécules « droites » et « gauches », la rotation des unes étant ainsi compensée par la rotation des autres, et le corps dans son ensemble ne manifestant pas d'activité optique (p. 148).

Mesure de l'activité optique. On mesure l'activité optique des composés organiques à l'aide d'appareils nommés *polarimètres*.

La structure du polarimètre le plus simple, dit à pénombre, est indiquée fig. 18. Le faisceau lumineux provenant de la source *1*

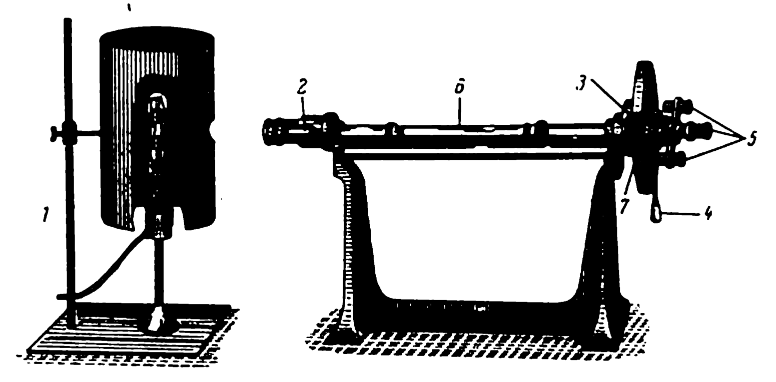


Fig. 18. Schéma de la structure du polarimètre à pénombre:
1 — source lumineuse; *2* — polariseur; *3* — analyseur; *4* — manette; *5* — oculaire; *6* — tube renfermant le corps; *7* — échelle circulaire

tombe sur un prisme de Nicol fixe *2* (*polariseur*) dont il sort polarisé. Puis il atteint le second prisme de Nicol *3* (dit *analyseur*), pivotable grâce à la manette *4*, enfin il parvient par l'oculaire *5* à l'œil de l'observateur. L'appareil est conçu de telle sorte que si le faisceau ne traverse pas de corps optiquement actif entre le polariseur et l'analyseur, celui-ci garde la position 0, et l'observateur voit à travers l'oculaire un champ composé de deux moitiés, de même éclairement.

Si par contre on place entre le polariseur et l'analyseur un long tube de verre *6* rempli d'un corps optiquement actif, le plan de polarisation de la lumière dévie et l'une des moitiés du champ d'observation devient plus brillante. On tourne alors l'analyseur *2* jusqu'à ce que les deux moitiés du champ aient à nouveau une luminance identique. L'angle de rotation de l'analyseur (repéré sur l'échelle

circulaire 7) donne l'angle de rotation du plan de polarisation de la lumière lors de la traversée du corps étudié, c'est-à-dire la valeur de l'activité optique de ce corps.

L'angle de rotation du plan de polarisation dépend de la température, de la longueur d'onde de la lumière polarisée, de la nature du solvant. Il est directement proportionnel à l'épaisseur de la couche et, dans la plupart des cas, à la concentration.

Pour comparer quantitativement l'activité optique de différents corps, on calcule leur *rotation spécifique*. On appelle ainsi l'angle de rotation observé pour une épaisseur de la couche de liquide de 1 dm, et une concentration du corps optiquement actif de 1 g/ml. La rotation spécifique est désignée par [α]. Si, pour une couche de L dm d'épaisseur, une solution de c g d'un corps pour 100 ml fait tourner le plan de polarisation de la lumière de l'angle α, sa rotation spécifique est égale à:

$$[\alpha]=\frac{\alpha\cdot 100}{L\cdot c}$$

Si le liquide optiquement actif, de densité relative d, n'est pas dilué, on calcule la rotation spécifique par la formule:

$$[\alpha]=\frac{\alpha}{L\cdot d}$$

Il faut naturellement indiquer la température à laquelle s'effectue la mesure et la longueur d'onde de la lumière; la rotation droite est précédée du signe plus, la rotation gauche, du signe moins. Par exemple si la rotation spécifique d'un alcool amylique optiquement actif présent dans l'huile empyreumatique, mesurée à 20° pour la raie D du spectre solaire (de longueur d'onde 589 mμ), est de 5,9° à gauche, on écrit:

$$[\alpha]_D^{20}=-5{,}9°$$

Le passage à des longueurs d'ondes lumineuses plus courtes se traduit généralement par une nette augmentation de la rotation. Les appareils permettant de déterminer et d'enregistrer la rotation dans la totalité du spectre, dans sa partie visible comme dans sa partie ultraviolette, c'est-à-dire entre 220 et 780 mμ, s'appellent *spectro polarimètres*. Les courbes de dispersion de la rotation ainsi obtenues permettent de définir d'une façon beaucoup plus précise l'activité optique du corps étudié.

63. Théorie de la stéréochimie. En écrivant la structure des isomères de l'alcool amylique à l'aide des formules développées planes, on ne peut expliquer l'isomérie optique de ces alcools. Il est donc nécessaire, pour ce faire, de représenter les atomes de leurs molécules non pas dans un même plan mais dans l'espace.

En 1874, Van't Hoff et Le Bel édifièrent simultanément mais indépendamment l'un de l'autre, les bases de la théorie de la stéréochimie, c'est-à-dire de l'étude de la *disposition spatiale* des atomes

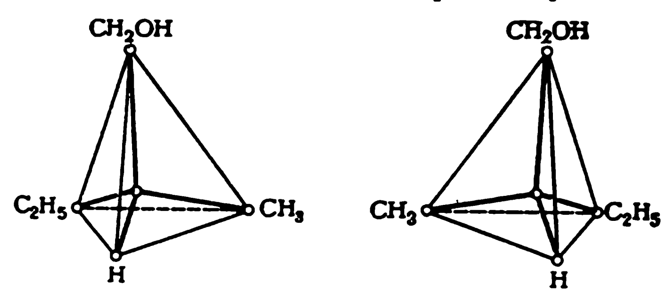


Fig. 19. Schéma de la disposition spatiale des radicaux et atomes dans les molécules d'alcools amyliques dextrogyre et lévogyre

dans la molécule. Selon la théorie de Van't Hoff, les liaisons de valence du carbone sont dirigées vers les quatre sommets d'un

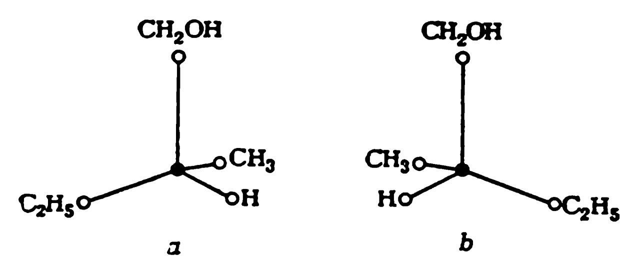


Fig. 20. Directions des liaisons de valence des radicaux et atomes dans les molécules d'alcools amyliques dextrogyre et lévogyre

tétraèdre régulier dont le carbone est le centre. Cette théorie explique bien l'équivalence des quatre liaisons du carbone, car la disposition la plus symétrique de quatre points de l'espace autour d'un cinquième est celle de quatre points situés aux angles d'un tétraèdre régulier, et d'un cinquième en son centre *. Ainsi les directions des liaisons de valence coïncident avec les lignes joignant le centre du tétraèdre à ses sommets, et font entre elles des angles égaux, de 109°28′ chacun.

Lorsque les quatre liaisons de valence du carbone sont saturées par quatre groupements différents, ceux-ci, comme le montrent les fig. 19 et 20, peuvent être disposés de deux façons. La fig. 19

* Le centre du tétraèdre régulier se trouve sur une perpendiculaire abaissée du sommet sur la base, à une distance égale au quart de cette perpendiculaire à partir de la base. C'est le point d'intersection des hauteurs du tétraèdre.

représente les tétraèdres, et la fig. 20 les directions des liaisons de valence seulement.

Il est facile de voir que la première position est l'image spéculaire de la seconde et ne peut en aucune façon lui être superposée.

La différence entre ces positions est évidente si on passe mentalement du groupe CH_2OH au groupe C_2H_5 par l'intermédiaire de H : dans le premier cas, ce passage s'effectue dans le sens des aiguilles d'une montre, dans le second en sens contraire.

La différence entre les alcools dextrogyres et lévogyres s'explique donc par l'asymétrie de leurs molécules qui possèdent un carbone asymétrique. Les isomères analogues aux alcools amyliques dextrogyre et lévogyre sont dits *inverses optiques* ou *antipodes optiques*. Le modèle de la molécule de l'un des inverses optiques est l'image spéculaire du modèle de la molécule de l'autre. L'un des inverses fait tourner le plan de polarisation de la lumière à droite, d'un angle identique à celui que l'autre fait à gauche.

Lorsqu'on mélange des quantités égales d'alcools amyliques dextrogyre et lévogyre, on obtient un alcool amylique inactif, sans action sur le plan de polarisation de la lumière. Cet alcool se compose d'un nombre égal de molécules d'isomères dextrogyre et lévogyre. De tels mélanges sont dits *racémiques*.

Etant donné que les antipodes optiques font tourner le plan de polarisation à « droite » ou à « gauche », on les appelle parfois « isomère droit » et « isomère gauche », ce qui, à strictement parler, est inexact. En effet, la direction et la valeur de la rotation du plan de polarisation dépendent du solvant, de l'acidité du milieu et d'autres facteurs. Aussi, une description objective d'isomères énantiomorphes doit-elle reposer sur l'examen d'un modèle schématique de leur molécule.

Considérons deux chaises *A* et *B* à chacune desquelles il manque un pied antérieur, le gauche à la chaise *A* et le droit à la chaise *B* (en se plaçant du point de vue d'un observateur assis dessus). Par eux-mêmes, les pieds d'une chaise ne sont ni droits ni gauches. Il s'agit évidemment d'une convention à laquelle on a souvent recours pour décrire des objets dissymétriques « du point de vue d'un observateur » placé d'une certaine façon par rapport à ces objets. C'est ainsi qu'on définit les rives d'un cours d'eau par rapport à la direction du courant, la rotation d'après le sens des aiguilles d'une montre, etc.

Comme dans le cas des chaises cassées mentionnées plus haut, par lui-même, le modèle spatial d'une molécule de l'un des antipodes n'est ni droit ni gauche, mais peut être conventionnellement décrit ou désigné à l'aide de la méthode ci-dessus.

Considérons le 2-chloro-2-bromobutane et imaginons un observateur cheminant le long de la chaîne carbonée d'un modèle d'un des

antipodes, de C (1) à C (2) :

Cl Br

H_3C CH_2CH_3

L'atome de Cl se trouve à gauche et l'atome de Br à droite de l'observateur. Désignons par σ la position de droite et par ρ celle de gauche.

Il est évident qu'il suffit, pour décrire la structure spatiale, de désigner par ρ ou par σ l'un des isomères : 2ρ-chloro-2-bromobutane ou 2σ-chloro-2-bromobutane.

La même convention permet de désigner les isomères optiques de l'alcool amylique représenté fig. 20, l'isomère (*a*) étant dénommé 2ρ-méthylbutanol-1 et l'isomère (*b*) 2σ-méthylbutanol-1.

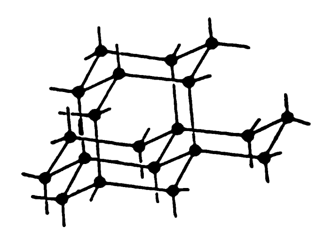


Fig. 21. Réseau cristallin du diamant

La théorie de Van't Hoff sur la direction tétraédrique des liaisons des atomes de carbone dans les molécules des composés de la série grasse reçut par la suite une confirmation expérimentale avec les travaux de W. H. Bragg *, qui étudia la diffraction des rayons X par les cristaux de diamant. Ces recherches montrèrent que le réseau cristallin du diamant est tel que chaque atome de carbone est situé au centre d'un tétraèdre régulier, dont les sommets sont occupés par les autres atomes de carbone (fig. 21).

L'isomérie qui dépend de la disposition spatiale des atomes dans la molécule s'appelle *isomérie spatiale* ou *stéréo-isomérie.*

Il faut noter que dans la molécule d'un corps renfermant plusieurs carbones asymétriques, le phénomène se complique et que le nombre de stéréo-isomères croît ; dans ce cas, en plus des antipodes optiques, on peut observer des stéréo-isomères d'un type différent.

La stéréochimie ne contredit pas la théorie de la structure chimique, elle constitue au contraire un développement de l'idée de base de cette dernière, la notion de liaisons atomiques.

Configuration d'une chaîne carbonée. Lorsqu'une molécule (d'éthane par exemple) renferme deux carbones liés entre eux, ceux-ci sont représentés par deux tétraèdres, au sommet commun,

* Prix Nobel de physique pour 1915. (*N.d.R.*)

situé sur la droite qui joint leurs centres (fig. 22). Dans une chaîne carbonée à trois maillons, les carbones ne peuvent adopter qu'une seule disposition (fig. 23). Pour une chaîne de quatre ou cinq carbones situés dans un même plan deux positions sont possibles: type « bateau » (fig. 24, *b*) et type « chaise » (fig. 24, *c*). Si les carbones ne sont pas dans un même plan, le nombre de possibilités est infiniment grand.

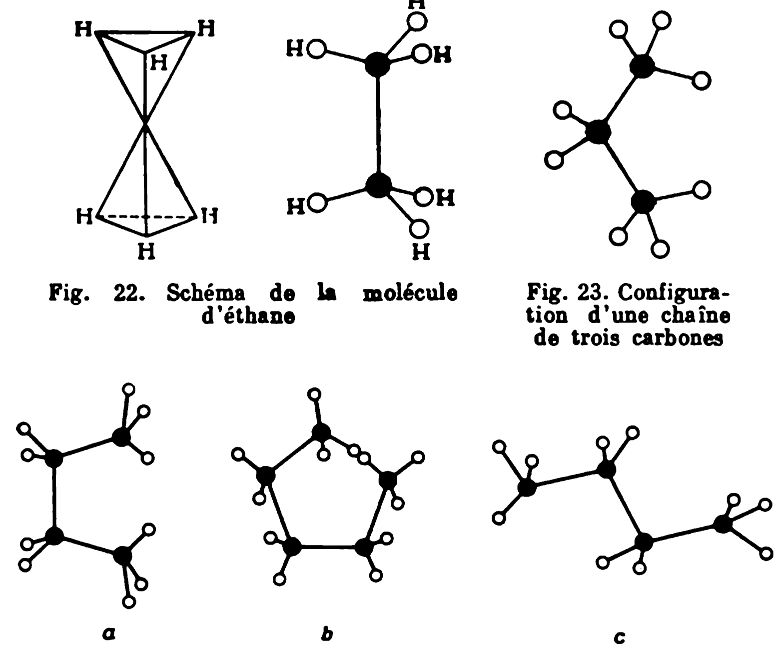


Fig. 22. Schéma de la molécule d'éthane

Fig. 23. Configuration d'une chaîne de trois carbones

Fig. 24. Configuration d'une chaîne de quatre carbones.
a, *b* — type « bateau »; *c* — type « chaise »

Le type « chaise » est possible pour une chaîne carbonée de longueur quelconque, le type « bateau » ne peut être valable pour une chaîne carbonée de plus de cinq carbones, car, dès qu'ils sont six, les carbones commencent à se gêner mutuellement dans l'espace * (fig. 25). Il en résulte que même dans une chaîne carbonée normale, les atomes de carbone ne sont pas alignés sur une même droite.

Il faut noter qu'à l'état cristallin, les composés organiques (hydrocarbures, alcools, acides) à structure normale renferment de longues chaînes carbonées, à configuration du type « chaise ».

* On parle d'« empêchement stérique». (*N.d.T.*)

Ceci fut confirmé expérimentalement dans un certain nombre de cas.

Ainsi, par exemple, l'étude aux rayons X des cristaux d'acide laurique $CH_3 - (CH_2)_{10} - COOH$ a montré que dans ces molécules, les carbones sont disposés en zigzag, dont l'angle est très voisin de 109°28′, c'est-à-dire de l'angle que font les directions des liaisons de valence dans le modèle tétraédrique de Van't Hoff (fig. 26).

64. Structure électronique des liaisons ordinaires (liaison σ). Le problème de la nature de la liaison chimique est un des plus complexes de la chimie organique.

Aux composés inorganiques types, on a appliqué, aux différentes étapes de l'histoire de la chimie, des théories électrostatiques simples et bénéfiques: la théorie du dualisme électrochimique de Berzélius et la théorie de la dissociation électrolytique, actuellement en partie conservée.

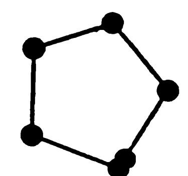


Fig. 25. Configuration d'une chaîne de six carbones

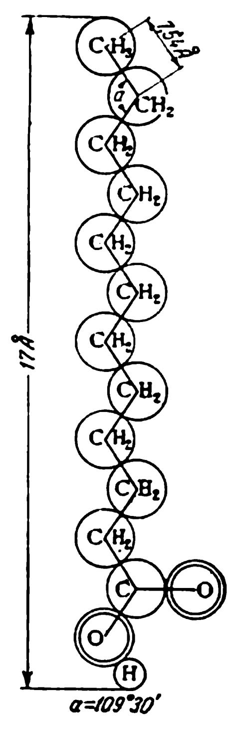


Fig. 26. Modèle de la molécule d'acide laurique

Cependant de grandes difficultés, souvent insurmontables, et des contradictions surgirent lorsqu'il fallut expliquer la formation de liaison entre atomes de même espèce, type de liaison essentiel chez les composés organiques.

La théorie de Lewis-Langmuir sur la structure électronique des liaisons homopolaires fut une étape historique du développement des notions relatives à la structure des corps. Cette théorie s'appuie sur l'hypothèse que chaque liaison est réalisée par une paire d'électrons, situés entre les atomes liés et leur appartenant dans une égale mesure (p. 60).

Ces notions continuent à être utilisées en chimie organique.

La physique moderne nous a donné de nouvelles connaissances sur la structure des liaisons covalentes. En réalité, les deux électrons, participant à une liaison chimique ordinaire, se déplacent avec des vitesses énormes.

Le déplacement rectiligne rapide d'une bille, brillante ou éclairée, se présente à l'œil humain comme une bande lumineuse. Si le mouvement d'un tel corps prend diverses directions dans un volume déterminé, celui-ci apparaîtra à l'œil de l'observateur comme rempli d'un nuage lumineux d'une densité irrégulière: plus « opaque » dans les domaines où l'électron reste plus longtemps. Tel est l'exemple visuel grossier du « nuage électronique » et de la « densité électronique ».

Comment se présentent donc, au point de vue de cette nouvelle théorie de la structure des corps, les liaisons chimiques dans les molécules organiques les plus simples?

Dans quelle mesure la physique moderne confirme ou infirme-t-elle les notions antérieures sur la structure des corps?

Qu'apporte la notion moderne de liaison chimique au chimiste-organicien?

L'unique électron de l'atome d'hydrogène se déplace autour du noyau (proton) en formant un nuage électronique sphérique (fig. 27).

Cependant, le nuage électronique ne peut être sphérique que dans le cas le plus simple. L'atome de carbone possède six électrons dont quatre électrons périphériques participent à la formation de liaisons covalentes.

Conformément aux notions de la chimie organique classique, on admet que dans les cas les plus simples (pour le méthane et les hydrocarbures saturés par exemple), ces quatre nuages électroniques sont identiques: ils ont une forme asymétrique (fig. 28) et sont disposés régulièrement autour du noyau de carbone, formant entre eux des angles de 109°28′ (fig. 29). Les angles de valence du carbone peuvent légèrement varier selon l'attraction ou la répulsion mutuelle des atomes:

C<(H, H) 109°28′ C<(C, C) 111° ± 3° C<(C, Cl) 111° ± 2°

C<(C, Br) 109° ± 2° C<(Br, Br) 112° ± 2°

Les angles entre liaisons de valence varient donc selon la nature des éléments, mais dans des limites assez étroites.

Par des méthodes physiques (analyse radiocristallographique, etc.), on peut déterminer les distances absolues entre atomes (1 Å = $= 1 \cdot 10^{-8}$ cm).

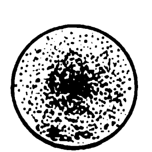


Fig. 27. Nuage électronique de l'atome d'hydrogène

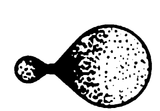


Fig. 28. Nuage electronique de l'atome de carbone

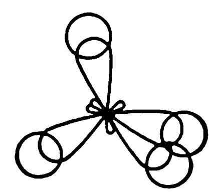
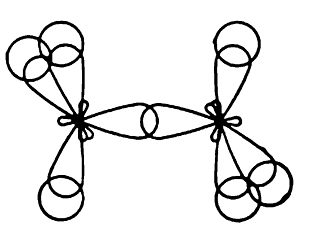


Fig. 29. Schéma de structure de la molécule de méthane

Dans la molécule de méthane, les hydrogènes restent liés au carbone, car les électrons de l'hydrogène et du carbone, en se déplaçant sur leurs orbites, sont attirés (bien que dans une mesure différente), par les noyaux des deux éléments. Les nuages électroniques se «recouvrent» partiellement. Il en est de même pour la liaison ordinaire C—C (fig. 30). Les liaisons chimiques de cette espèce sont dites liaisons σ (liaisons sigma).



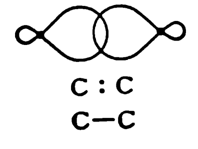


Fig. 30. Schéma de la liaison sigma simple C—C

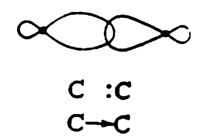


Fig. 31. Déplacement des nuages électroniques d'une paire d'électrons de valence

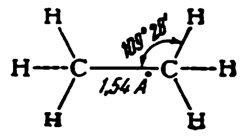


Fig. 32. Schéma de structure de la molécule d'éthane

La structure électronique de la molécule d'éthane peut être schématisée (fig. 31). Cette figure montre que l'éthane possède six liaisons σ C—H et une liaison σ C—C.

Les liaisons ordinaires, représentées dans les formules de structure par un trait, sont réalisées par une paire d'électrons qui se déplacent chacun suivant sa propre orbite.

Lors de la liaison de deux atomes différents, les nuages électroniques de la paire d'électrons de valence se dirigent vers l'élément le plus électronégatif, ce qu'on traduit conventionnellement par une flèche (fig. 32).

Les plus récentes données obtenues sur la nature de la liaison chimique confirment les hypothèses de base de la chimie organique classique sur l'orientation des liaisons de valence, sur les angles de valence, sur la symétrie circulaire de la liaison ordinaire et sur la possibilité de libre rotation autour de cette liaison.

En outre, les hypothèses électroniques complètent et développent la théorie de la structure, ce qui apparaît plus particulièrement lors de l'étude des halogénures d'acides (p. 261), des composés insaturés (p. 229) et aromatiques (p. 398).

ALCOOLS NON SATURÉS. ALCÉNOLS $C_nH_{2n-1} - OH$

Le remplacement de l'hydrogène par un groupe hydroxyle, dans les hydrocarbures de la série non saturée C_nH_{2n}, produit des *alcools non saturés.*

65. Alcool allylique (propénol). Le plus simple des alcools non saturés serait l'*alcool vinylique* (*éthénol*) $CH_2{=}CH(OH)$, mais il se trouve que les alcools dont l'hydroxyle est situé sur un carbone porteur d'une double liaison ne peuvent exister que dans des conditions exceptionnelles. Ces alcools subissent une transformation isomère au moment même de leur formation, et alors qu'on pourrait s'attendre, au cours d'une réaction, à obtenir le groupement d'atomes $CH_2{=}C(OH){-}$, celui-ci se transforme en $CH_3{-}CO{-}$(*règle d'Eltekov*). Ainsi, l'alcool vinylique $CH_2 = CH(OH)$ se modifie en aldéhyde acétique $CH_3 - C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\setminus H}$.

Le premier alcool non saturé est donc l'alcool *allylique* $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ (suivant la nomenclature de Genève: propène-1-ol-3).

La structure de l'alcool allylique est confirmée par celle de son produit d'oxydation, l'acide acrylique:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{+O_2} \underset{\text{acide acrylique}}{CH_2{=}CH{-}COOH}$$

L'alcool allylique est un liquide incolore (qui bout à 97°) d'odeur irritante, très soluble dans l'eau.

On le trouve dans le jus pyroligneux, obtenu lors de la pyrogénation du bois. Il peut être préparé par chauffage du glycérol avec les acides formique ou oxalique. Il se forme alors comme produit

intermédiaire un ester qui se décompose à chaud en dégageant du gaz carbonique:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHO\ \boxed{H\quad HO}-CO \\ | \qquad\qquad\qquad\ \ | \\ CH_2O\ \boxed{H\quad HO}-CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH-O-CO \\ | \\ CH_2-O-CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH + CO_2 \\ \| \\ CH_2 + CO_2 \end{array}$$

Les réactions chimiques de l'alcool allylique sont conditionnées par l'hydroxyle et par la double liaison.

Ainsi, l'action du trichlorure ou du tribromure de phosphore sur l'alcool allylique donne le chlorure d'allyle $CH_2 = CH - CH_2Cl$ ou le bromure d'allyle $CH_2 = CH - CH_2Br$. La présence de la double liaison est à l'origine, par exemple, des réactions de polymérisation.

66. Plastiques à base de polymères d'alcool vinylique et de ses dérivés. Bien que l'alcool vinylique soit extrêmement instable, ses dérivés forment assez facilement des polymères largement utilisés.

Industriellement, on prépare l'alcool polyvinylique par saponification d'un ester de l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle en solution alcoolique.

La saponification peut être réalisée à l'aide d'acides (HCl, H_2SO_4) ou de bases:

$$\underset{\text{acétate de polyvinyle}}{\cdots-\underset{\substack{|\\ O-CO-CH_3}}{CH_2-CH}-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\underset{\substack{|\\ O-CO-CH_3}}{CH_2-CH}-\cdots} \xrightarrow[HCl]{C_2H_5OH}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{alcool polyvinylique}}{\cdots CH_2-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-\cdots} + nCH_3COOC_2H_5 + nCH_3COOH$$

Lors du déroulement de la saponification, le polymère perd sa solubilité dans l'alcool et précipite, selon les conditions de la réaction, sous forme d'une fine poudre incolore, de fils ou de masse gélatineuse. L'alcool polyvinylique, inodore et non toxique, est soluble dans l'eau, les acides, le glycérol et le glycol, insoluble dans les monoalcools, les cétones et les éthers. Il est un des polymères les plus solubles dans l'eau.

L'alcool polyvinylique étant soluble dans l'eau, on l'utilise à la fabrication de fils pour suturer les plaies. Une fois la plaie cicatrisée, les fils se résorbent dans l'organisme.

Les produits résultant de la réaction de l'alcool polyvinylique et des aldéhydes sont doués d'adhésivité et sont employés soit comme colles, soit sous forme d'émails comme matière isolante pour l'enrobage des fils

électriques, etc. La réaction de l'alcool polyvinylique et de l'aldéhyde butyrique produit le *butyral polyvinylique*:

$$\cdots-CH_2-\underset{|}{\overset{}{CH}}-CH_2-\underset{|}{CH}-\cdots \quad (OH,\ OH)$$

$$+\ \begin{matrix} O \\ H \end{matrix}\!\!>C-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow$$

aldéhyde butyrique

$$\cdots-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-\cdots$$

alcool polyvinylique

$$\longrightarrow \begin{matrix} \cdots-CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-CH-\cdots \\ O-CH-O \qquad O \qquad OH \\ CH_2-CH_2-CH_3 \quad CH-CH_2-CH_2-CH_3 \\ O \end{matrix}$$

$$\cdots-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\overset{O}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-\cdots$$

butyral polyvinylique

Le butyral polyvinylique sert à la fabrication des colles universelles soviétiques BF et de feuilles pour le collage des verres de sécurité utilisés dans les industries automobile et aéronautique.

POLYALCOOLS (POLYOLS).
DIALCOOLS (DIOLS OU GLYCOLS)

Si on remplace deux atomes d'hydrogène d'un hydrocarbure saturé par deux groupes hydroxyles, on obtient un dialcool ou glycol.

67. Structure, isomérie et nomenclature des diols (glycols). Le premier diol, le *glycol* (éthanediol, éthylèneglycol), fut préparé en 1856 par Wurtz, qui hydrolysa le dichloréthane.

La structure chimique de ce composé correspond à la formule

$$\begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ | \quad\ \ | \\ OH\ OH \end{matrix} \quad \text{ou} \quad CH_2(OH)-CH_2(OH)$$

En 1861, Boutlérov tenta d'obtenir le premier dialcool en hydrolysant l'iodure de méthylène:

$$CH_2I_2+2H_2O \longrightarrow 2HI+H_2C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Cependant, ces glycols n'existent pas à l'état libre. Au moment même de leur formation, ils perdent une molécule d'eau et se trans-

forment en aldéhydes ou cétones:

$$CH_2(OH)_2 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{aldéhyde formique}}{HCHO}$$

Cette transformation est commune à tous les composés organiques: l'atome de carbone ne peut retenir qu'un hydroxyle, les corps portant deux hydroxyles sur le même atome de carbone sont très instables et se décomposent en libérant de l'eau.

En introduisant deux groupes hydroxyles dans la molécule de propane $CH_3—CH_2—CH_3$, on obtient deux dialcools isomères:

$$\underset{\text{propylèneglycol}}{CH_3—\underset{OH}{\underset{|}{CH}}—\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}} \qquad \underset{\text{triméthylèneglycol}}{\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}—CH_2—\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}}$$

Ces formules de structure sont confirmées par obtention de ces glycols à partir de dérivés halogénés dans lesquels les halogènes se trouvent sur des carbones différents. Ainsi le bromure de triméthylène, porté à ébullition avec de l'eau en présence de potasse et d'hydrogénocarbonate de sodium, se transforme en triméthylèneglycol:

$$\begin{matrix} CH_2—Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2—Br \end{matrix} + 2H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2—OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2—OH \end{matrix} + 2HBr$$

Comme la plupart des dialcools ont été préparés pour la première fois par hydrolyse de composés dihalogénés formés à partir d'oléfines, on leur a donné des noms tirés de ceux des hydrocarbures insaturés: éthylèneglycol, isobutylèneglycol. Suivant la nomenclature de Genève, les noms des dialcools se composent comme ceux des monoalcools, mais en ajoutant la terminaison *diol*, suivie de l'emplacement des hydroxyles:

$$\underset{\text{propanediol-1,3}}{H_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}—CH_2—\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}} \qquad \underset{\substack{\text{2-méthylpropanediol-1,2} \\ \text{(isobutylèneglycol)}}}{CH_3—\underset{OH}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}—\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}}$$

68. Propriétés physiques et chimiques des diols (glycols). Les glycols sont pour la plupart des liquides denses, incolores, peu volatils. Ils sont miscibles à l'eau et à l'alcool. Plusieurs ont un goût sucré, quelques-uns par contre sont amers.

Les glycols ont un point d'ébullition plus élevé et une densité relative plus grande que les monoalcools correspondants. Ainsi,

l'alcool éthylique bout à 78° et a une densité relative de 0,806, tandis que le point d'ébullition de l'éthylèneglycol est de 197°, et sa densité relative de 1,109.

Les glycols participent à toutes les réactions caractéristiques des monoalcools, ces réactions pouvant faire intervenir soit un, soit deux groupes alcool. C'est pourquoi on connaît deux séries de dérivés des glycols: simples (monodérivés) et doubles.

Ainsi, par action du sodium métallique sur le glycol, on obtient es *glycolates*:

$$CH_2(OH)-CH_2(ONa) \quad \text{et} \quad CH_2(ONa)-CH_2(ONa)$$

Notons que chez les glycols, l'hydrogène est plus mobile que chez les alcools.

Comme chez les monoalcools, l'hydroxyle des glycols est facilement remplaçable par un halogène.

En remplaçant un hydroxyle du glycol par un atome de chlore, on obtient:

$$\underset{\text{chlorhydrine de glycol}}{CH_2(OH)-CH_2Cl} \quad \text{et} \quad \underset{\text{chlorure d'éthylène}}{CH_2Cl-CH_2Cl}$$

Comme l'a montré A. Favorski, si on chauffe de l'éthylèneglycol avec une faible quantité d'acide sulfurique, deux molécules d'eau s'éliminent à partir de deux molécules de glycol, ce qui donne un éther cyclique, le *dioxanne*:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} HOCH_2 \\ | \\ HOCH_2 \end{matrix} \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{matrix} & O & \\ / & & \backslash \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ \backslash & & / \\ & O & \end{matrix} + 2H_2O$$

éther diéthylénique (1,4-dioxanne)

Le dioxanne est un liquide qui bout à 101°,2. Il est utilisé en grandes quantités en tant que solvant miscible à l'eau et à de nombreux solvants organiques.

L'*éthylèneglycol* $\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}$ est très employé dans l'industrie comme succédané du glycérol, en particulier dans la fabrication des *antigels*, corps que l'on ajoute à l'eau pour en retarder la congélation. On les utilise l'hiver dans les circuits de refroidissement des moteurs d'automobile, les canons de mitrailleuses, etc.

L'éthylèneglycol est également employé en tant que constituant de liquides pour dispositifs de freinage hydraulique dans les pièces

d'artillerie et pour la fabrication de plastiques à base de résines polyesters (p. 443).

Les esters de l'éthylèneglycol sont largement utilisés comme solvants dans l'industrie des vernis.

Oxyde d'éthylène. En 1858, en faisant agir une solution de potasse caustique sur l'éthylènechlorhydrine, Wurtz obtint l'oxyde d'éthylène:

$$\begin{matrix} CH_2-O & \boxed{H} \\ | & \\ CH_2- & \boxed{Cl} \end{matrix} + KOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O + KCl + H_2O$$

Dans l'industrie, l'oxyde d'éthylène est préparé par oxydation de l'éthylène et d'autres oléfines simples, par l'air à 150-350°, en phase gazeuse, sur catalyseur (argent métallique) :

$$2CH_2=CH_2+O_2 \longrightarrow 2\,\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}$$

L'oxyde d'éthylène est un gaz qui se condense en un liquide bouillant à +10,7°. Chauffé en présence d'eau, il forme l'éthylèneglycol. C'est un isomère de l'aldéhyde acétique.

L'oxyde d'éthylène est un composé extrêmement réactif, largement utilisé en synthèse, en laboratoire et dans l'industrie. Ainsi, il fixe les alcools à chaud, en présence d'une faible quantité d'acide sulfurique (catalyseur), en formant des monoéthers du glycol:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} O-C_2H_5 \\ | \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-O-C_2H_5 \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix}$$

Ces monoéthers, ainsi que les éthers mixtes du glycol, sont *cellosolves*, et servent de bons solvants dans la production de vernis nitrocellulosiques.

Les produits résultant de l'addition de plusieurs molécules d'oxyde d'éthylène à des alcools aliphatiques et aromatiques jouent un rôle important dans l'industrie. Ces composés sont largement utilisés comme agents tensio-actifs servant de base à la préparation de *détergents non ionogènes* qui conservent leur pouvoir détersif même dans l'eau de mer.

TRIALCOOLS (TRIOLS OU GLYCÉROLS)

Les trialcools renferment trois groupes hydroxyles. Le premier représentant de ce groupe, nommé simplement glycérol, a une importance tout à fait exceptionnelle.

69. Glycérol (glycérine, propanetriol). La structure du glycérol $C_3H_8O_3$ est confirmée par le fait qu'il forme trois séries de dérivés métalliques (*glycérates*), et que l'on peut y remplacer trois hydroxyles par un halogène. Par conséquent, sa molécule renferme trois hydroxyles: $C_3H_5(OH)_3$. Comme chaque carbone ne peut porter qu'un seul hydroxyle, la structure du glycérol se transcrit par la formule:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ OH & & OH & & OH \end{array}$$

Le glycérol est donc un dérivé du propane dans lequel trois hydrogènes sont remplacés par trois hydroxyles. Dans la nomenclature de Genève, on l'appelle propanetriol-1,2,3.

Le glycérol fut découvert en 1783 par Scheele qui, traitant de l'huile d'olive par de l'oxyde de plomb, obtint un corps sucré original. Il montra que ce corps pouvait également être extrait d'huiles grasses, ainsi que de graisses solides.

On prépare le glycérol à partir de graisses (dans les usines de stéarine et parfois dans les savonneries) ou par fermentation de sucres en présence de sulfite de sodium (p. 314). Depuis peu, on le prépare également par voie synthétique, utilisant comme matière première le propylène de craquage du pétrole.

Le glycérol est un liquide sirupeux dense, d'un goût sucré, de densité relative 1,261. Il bout à 290°, il est miscible à l'eau en toutes proportions et très hygroscopique.

Pour obtenir du glycérol cristallisé, on le refroidit à 0° et on y introduit des amorces de cristaux de glycérol; il fond à +17°.

L'hygroscopicité du glycérol lui permet de préserver les objets qu'il imprègne de la dessiccation. C'est pourquoi on l'utilise dans la fabrication de cosmétiques, en tannerie, dans l'industrie textile pour l'apprêt des tissus auxquels il confère douceur et élasticité. On se sert d'une quantité importante de glycérol dans l'industrie du tabac, ainsi que pour la préparation des antigels.

La majeure partie du glycérol est utilisée dans la production de nitroglycérine (p. 164) et de résines alkydes (p. 444).

70. Polyalcools supérieurs. Il existe des alcools dont la molécule renferme un plus grand nombre d'hydroxyles, tels le *tétrol* $C_4H_6(OH)_4$ ou *érythritol*, connu sous la forme de quatre stéréo-isomères, les différents *pentitols* $C_5H_7(OH)_5$ et les *hexitols* $C_6H_8(OH)_6$, possédant un grand nombre de stéréo-isomères.

Certains hexitols (*sorbitol* D, *mannitol* D et *dulcitol*) seront décrits dans le chapitre concernant les glucides.

ESTERS

En remplaçant l'atome d'hydrogène du résidu aqueux d'une molécule d'alcool par le radical R′, on obtient différents éthers:

$$O\begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown H \end{array} \qquad\qquad O\begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown R' \end{array}$$

alcools — éthers

Selon le caractère du radical R′, on distingue:

1) *éthers* (R′ est un radical hydrocarbure);

2) *esters d'acides minéraux* (R′ est un résidu d'acide minéral: NO_2 nitrique, NO nitreux, SO_3H sulfurique, etc.);

3) *esters d'acides organiques* (R′ est un résidu d'acide organique; R est dans tous les cas un radical hydrocarbure):

$$O\begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown \text{radical hydrocarbure} \end{array} \qquad O\begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown \text{résidu d'acide minéral} \end{array} \qquad O\begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown \text{résidu d'acide organique} \end{array}$$

éther — ester d'acide minéral — ester d'acide organique

ESTERS D'ACIDES MINÉRAUX

71. Préparation et propriétés des esters d'acides minéraux. Les alcools peuvent entrer en réaction avec les acides, l'hydrogène acide étant alors remplacé par le radical de l'alcool:

$$C_2H_5-\boxed{OH+H}-O-NO_2 \rightleftarrows C_2H_5-O-NO_2+H_2O$$

Les corps ainsi obtenus sont appelés esters. On peut citer notamment:

$$C_2H_5-O-N=O \qquad\qquad C_2H_5-O-N\begin{array}{l} \nearrow\!\!\!\!/ O \\ \searrow O \end{array}$$

nitrite d'éthyle — nitrate d'éthyle

$$\begin{array}{l} CH_3-O \\ H-O \end{array}\!\!\!\!\!> S \begin{array}{l} \diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\!\diagdown O \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_3-O \\ CH_3-O \end{array}\!\!\!\!\!> S \begin{array}{l} \diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\!\diagdown O \end{array}$$

sulfate de méthyle (acide méthylsulfurique) — sulfate de diméthyle

On peut préparer les esters par d'autres procédés, par action de sels sur les halogénures d'alcoyle par exemple:

$$C_2H_5-\boxed{I+Ag}-ONO \longrightarrow C_2H_5-ONO+AgI$$

La réaction de formation des esters (estérification) à partir d'un acide et d'un alcool est une réaction d'équilibre, réversible.

Comme desséchant, on utilise généralement l'acide sulfurique concentré, et l'ester obtenu est séparé par distillation du mélange réactionnel.

L'acide sulfurique concentré forme avec un alcool un éther sulfurique acide non volatil (produit intermédiaire) qui, traité par l'acide nitrique, donne un ester:

$$C_4H_9-\boxed{O-H+H}-O-SO_2-OH \longrightarrow H_2O + \underset{\text{acide butylsulfurique}}{C_4H_9-O-SO_2OH}$$

$$C_4H_9-O-SO_2OH+HO-NO_2 \longrightarrow HO-SO_2-OH + \underset{\substack{\text{nitrate de butyle} \\ \text{(Eb. 136°)}}}{C_4H_9-O-NO_2}$$

De même, l'acide phosphorique peut former trois séries d'esters:

$$O=P\begin{cases}OR \\ OH \\ OH\end{cases} \qquad O=P\begin{cases}OR \\ OR \\ OH\end{cases} \qquad O=P\begin{cases}OR \\ OR \\ OR\end{cases}$$

Les esters d'acides minéraux, des premiers termes de la série des alcools, sont des liquides volatils à odeur agréable, non miscibles à l'eau. Leur ébullition avec des solutions de bases aqueuses provoque leur dissociation en alcool et sel:

$$O_2S\begin{cases}OCH_3 \\ OCH_3\end{cases} \xrightarrow{NaOH} O_2S\begin{cases}OCH_3 \\ ONa\end{cases} + CH_3OH$$

$$O_2S\begin{cases}OCH_3 \\ ONa\end{cases} \xrightarrow{NaOH} O_2S\begin{cases}ONa \\ ONa\end{cases} + CH_3OH$$

Formellement, les esters sont analogues aux sels. En fait, ils en diffèrent nettement par leurs propriétés. Les sels sont des solides non volatils, solubles dans l'eau et insolubles dans les solvants organiques. Les esters sont par contre liquides, volatils, peu solubles dans l'eau et très solubles dans les solvants organiques. Cette différence s'explique par le fait que les sels sont des composés de type ionique: ainsi une solution aqueuse d'hydrogénosulfate de sodium est identique à un mélange de sulfate de sodium et d'acide sulfurique:

$$O_2S\begin{cases}OH \\ OH\end{cases} + O_2S\begin{cases}ONa \\ ONa\end{cases} = 2SO_4^{--} + 2Na^+ + 2H^+$$

Les esters sont homopolaires; en solution, les radicaux alcoyles ne forment pas d'ions. Ainsi, les propriétés de l'éther sulfurique

acide $CH_3O—SO_2OH$ ne correspondent pas à celles du mélange d'acide sulfurique et de sulfate de diméthyle :

$$O_2S\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + O_2S\begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} = 2H^+ + SO_4^{--} + O_2S\begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$$

Le *sulfate de diméthyle* $(CH_3O)_2SO_2$ ou $(CH_3)_2SO_4$ est un liquide d'odeur caractéristique, qui bout à 188° et dont la densité relative est 1,35. On l'utilise souvent en synthèse pour l'introduction du groupe CH_3. Son emploi exige une série de précautions, car ses vapeurs sont très toxiques.

72. **Nitroglycérine.** La nitroglycérine $C_3H_5(ONO_2)_3$ est l'ester du glycérol et de l'acide nitrique, obtenu par l'action d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique sur le glycérol :

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + \begin{matrix} H-O-NO_2 \\ \\ H-O-NO_2 \\ \\ H-O-NO_2 \end{matrix} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{nitroglycérine}}{\begin{matrix} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ CH-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{matrix}} + 3H_2O$$

L'acide sulfurique sert à fixer l'eau qui se dégage lors de la réaction du glycérol avec l'acide nitrique.

La nitroglycérine est un liquide huileux dense qui se fige à froid. C'est un des plus puissants explosifs connus. Elle explose au choc, à l'ébranlement, à la déflagration d'une amorce de fulminate de mercure et par autodécomposition. Ses vapeurs sont très toxiques. On ne l'utilise pas comme explosif à l'état pur. Elle sert à la préparation de poudres de nitroglycérine et de dynamites.

Les *dynamites* sont des explosifs pulvérulents, plastiques ou gélatineux, renfermant de la nitroglycérine comme constituant actif. On les prépare en imprégnant de nitroglycérine différents absorbants (farine de bois, nitrocellulose, terre d'infusoires, salpêtre, etc,) qui forment avec elle une masse solide. Les dynamites sont plus stables et moins dangereuses à manipuler que la nitroglycérine; elles sont bien moins sensibles aux chocs et aux vibrations. Les dynamites sont très utilisées dans la technique moderne.

L'instabilité de la nitroglycérine est due à sa structure moléculaire. La molécule de nitroglycérine, en plus des atomes de carbone et d'hydrogène, renferme des atomes d'oxygène en quantité suffisante pour transformer en les brûlant tous les carbones en gaz carbonique et les hydrogènes en eau. Les atomes d'azote inclus dans la molécule de nitroglycérine s'y opposent en séparant, comme par une barrière, l'oxygène du carbone et de l'hydrogène, et en tendant eux-mêmes à s'unir mutuellement en molécules stables. Il suffit cependant de la moindre cause (même un léger ébranlement), pour qu'il se produise un

regroupement des atomes avec dégagement de gaz carbonique, d'eau, d'oxygène et d'azote:

$$4C_3H_5(ONO_2)_3 \longrightarrow 12CO_2 + 10H_2O + 6N_2 + O_2$$

nitroglycérine

réaction fortement exothermique.

Ce regroupement affecte instantanément toute la masse de nitroglycérine, et le dégagement d'une grande quantité de gaz provoque une explosion de force colossale.

A côté de la nitroglycérine, les *nitroglycols* ont pris récemment une grande importance en tant qu'explosifs; ce sont les esters des glycols et de l'acide nitrique:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{array}$$

nitroéthylèneglycol

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{array}$$

nitropropylèneglycol

73. Esters de l'acide orthosilicique. L'action des alcools sur le tétrachlorure de silicium donne des esters de l'acide orthosilicique:

$$4CH_3-OH + SiCl_4 \longrightarrow Si(OCH_3)_4 + 4HCl$$

$$4C_2H_5-OH + SiCl_4 \longrightarrow Si(OC_2H_5)_4 + 4HCl$$

On obtient de même les esters des alcools propylique, butylique et isobutylique.

Les esters orthosiliciques sont largement utilisés dans la pratique.

Comme le montra K. Andrianov, l'hydrolyse d'esters orthosiliciques s'accompagne de polycondensation donnant des polymères importants:

$$Si(OCH_3)_4 + 2HOH \longrightarrow (CH_3O)_2Si(OH)_2 + 2CH_3OH$$

$$n(CH_3O)_2Si(OH)_2 \longrightarrow HO-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{Si}}-O-\left[-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{Si}}-O-\right]_{n-2}-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{Si}}-OH + (n-1)H_2O$$

Les esters des acides alcoylsiliciques sont obtenus industriellement à partir de chlorures d'alcoyle et d'esters orthosiliciques suivant la *réaction de Grignard*:

$$CH_3Cl + Mg \longrightarrow CH_3MgCl$$

$$Si(OC_2H_5)_4 + CH_3MgCl \longrightarrow CH_3Si(OC_2H_5)_3 + C_2H_5OMgCl$$

ou par action directe d'un mélange de chlorure d'alcoyle et d'ester orthosilicique sur du magnésium métallique:

$$Mg + CH_3Cl + Si(OC_2H_5)_4 \longrightarrow CH_3Si(OC_2H_5)_3 + C_2H_5OMgCl$$

ETHERS

74. Structure et procédés de préparation des éthers. Les éthers, tel l'éther éthylique (sulfurique) bien connu $C_4H_{10}O$, sont des isomères des alcools: l'éther éthylique a la même composition que l'alcool butylique, et l'éther méthylique C_2H_6O que l'alcool éthylique.

La structure de ces corps est mise en évidence par leur procédé de préparation à partir d'alcoolates et d'halogénures d'alcoyle (*synthèse de Williamson*):

$$C_2H_5-O-\boxed{Na+I}-C_2H_5 \longrightarrow \underset{\text{éther éthylique}}{C_2H_5-O-C_2H_5} + NaI$$

Cette synthèse prouve que, chez les éthers, les deux radicaux hydrocarbures sont liés par un atome d'oxygène.

Les noms des éthers se composent d'après les noms des radicaux:

CH_3-O-CH_3	éther méthylique (diméthylique)
$C_2H_5-O-C_2H_5$	» éthylique (diéthylique)
$CH_3-O-C_3H_7$	» méthylpropylique
$C_2H_5-O-C_3H_7$	» éthylpropylique

Lorsque les deux radicaux sont différents, les éthers sont dits *éthers mixtes.*

Certains éthers sont obtenus par chauffage des alcools avec l'acide sulfurique concentré. On prépare ainsi l'éther éthylique, corps d'une considérable importance pratique.

L'alcool et l'acide sulfurique forment d'abord l'acide éthylsulfurique:

$$HO-\underset{\underset{O}{\parallel}}{\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}}-O-\boxed{H+HO}-C_2H_5 \longrightarrow \underset{\text{acide éthylsulfurique}}{HO-\underset{\underset{O}{\parallel}}{\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}}-O-C_2H_5}+H_2O$$

c'est-à-dire le produit résultant de remplacement d'un hydrogène de la molécule d'acide sulfurique par un éthyle.

Puis l'acide éthylsulfurique réagit avec une seconde molécule d'alcool:

$$HO-\underset{\underset{O}{\parallel}}{\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}}-O-\boxed{C_2H_5+C_2H_5-O}-H \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5+H_2SO_4$$

Le bilan de cette réaction se traduit par l'équation:

$$2C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5+H_2O$$

Un autre procédé de préparation de l'éther éthylique, également très employé, est le passage de vapeurs d'alcool éthylique à 240-260° sur de l'oxyde d'aluminium qui joue le rôle de catalyseur.

Les molécules d'éthers, même symétriques, ont un moment dipolaire ce qui s'explique par le fait que, comme pour l'eau, les liaisons des atomes de carbone avec les atomes d'oxygène forment entre elles un certain angle:

$$\begin{matrix} & (-)(-) & \\ (+) & O & (+) \\ R \diagup & & \diagdown R \end{matrix}$$

75. Propriétés des éthers. Les premiers éthers ont des points d'ébullition plus bas que les alcools correspondants:

Alcools	Eb. °C	Ethers	Eb. °C
CH_3OH	+65	$(CH_3)_2O$	—23,6
C_2H_5OH	+78	$(C_2H_5)_2O$	+35,6
C_3H_7OH	+97	$(C_3H_7)_2O$	+90,7

Les densités relatives des éthers sont également inférieures aux densités relatives des alcools correspondants: pour C_2H_5OH d_4^{20} = = 0,790 et pour $(C_2H_5)_2O$ d_4^{20} = 0,714.

Les éthers méthylique et méthyléthylique sont des gaz à température ordinaire, les éthers plus complexes sont des liquides très volatils; à partir de $(C_{17}H_{35})_2O$, ils sont solides.

Les éthers sont des corps peu réactionnels. Ils ne sont pas décomposés par chauffage avec l'eau, les bases et les acides dilués. A la différence des alcools, ils ne dégagent pas d'hydrogène en réagissant avec le sodium métallique.

Le comportement des éthers vis-à-vis des acides chlorhydrique et bromhydrique concentrés est original: ils s'y dissolvent avec dégagement de chaleur. On a montré qu'il se forme alors des composés instables à caractère salin dits composés *oxonium* (par analogie avec les composés ammonium). D'après la théorie électronique, la formation des composés oxonium peut s'expliquer de la façon suivante.

L'oxygène de l'éther possède deux paires d'électrons libres; l'ion (H^+) de l'acide chlorhydrique, dépourvu d'électron, peut être capté par un couple d'électrons libres de l'oxygène en formant un ion oxonium instable, chargé positivement:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ :\ddot{\underset{..}{O}}: \\ CH_3 \end{matrix} + H^+\left[:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\right]^- \longrightarrow \left[\begin{matrix} CH_3 \\ :\ddot{\underset{..}{O}}:H \\ CH_3 \end{matrix}\right]^+ \left[:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\right]^-$$

Par dilution, on déplace les molécules d'éther par des molécules d'eau, ce qui conduit à la rupture et à la dégradation des composés oxonium.

La saturation par l'acide iodhydrique, même à température ambiante, dissocie la molécule d'éther suivant la liaison oxygénée :

$$C_2H_5-O-C_2H_5+HI \longrightarrow C_2H_5I+C_2H_5OH$$

76. Ether éthylique. L'éther éthylique $(C_2H_5)_2O$ est appelé parfois éther ordinaire, ou éther sulfurique *. C'est un liquide très mobile incolore, qui bout à 35,6° et se solidifie à —117,6° ; sa densité relative est 0,714. Il est peu soluble dans l'eau : 1 litre d'eau en dissout 100 ml à 16° et 1 litre d'éther dissout environ 30 ml d'eau. L'éther est extrêmement volatil et très inflammable. Les vapeurs d'éther sont environ 2,5 fois plus lourdes que l'air et forment avec lui des mélanges explosifs. Lorsqu'on utilise de l'éther en laboratoire, il faut toujours penser que ses vapeurs peuvent se propager au niveau de la table ou du sol, et s'enflammer à un bec voisin ou à une plaque électrique. On conserve l'éther dans des récipients à parois épaisses, bien étanches, car une élévation de température même légère en accroît considérablement la tension de vapeur.

L'éther est un anesthésique général d'un emploi très répandu. On en utilise de grandes quantités pour la production de poudres sans fumée et de collodion. Excellent solvant, l'éther est très utile en laboratoire pour l'extraction et la cristallisation de corps organiques. Son emploi comme solvant industriel est limité par son extrême inflammabilité.

De nombreuses réactions (réactions de Wurtz, synthèses organomagnésiennes) exigent de l'éther anhydre (ou éther absolu) en tant que solvant. On le prépare à partir de l'éther commercial, en le traitant par le sulfate de fer pour éliminer des peroxydes et des hydroperoxydes en entraînant par l'eau ses traces d'alcool, en le séchant sur du chlorure de calcium fondu, et en le distillant sur copeaux (ou fils) de sodium métallique.

77. Composés peroxydés organiques. Les alcools peuvent être considérés comme des dérivés de l'eau (p. 124) ; de même, les composés peroxydés organiques peuvent être dérivés de l'eau oxygénée :

$$\begin{array}{ccc} O-H & OAlc & O-Alc \\ | & | & | \\ O-H & O-H & O-Alc \\ \text{eau oxygénée} & \text{hydroperoxydes organiques} & \text{peroxydes organiques} \end{array}$$

L'hydroperoxyde de méthyle s'obtient par action du diméthylsulfate sur l'eau oxygénée:

$$H-O-O-H + CH_3-O-SO_2-OCH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \underset{\text{hydroperoxyde de méthyle}}{CH_3-O-O-H}+CH_3-O-SO_2-OH$$

* Le terme « sulfurique » vient de l'époque où le seul procédé de préparation connu de l'éther éthylique était l'action de l'alcool sur l'acide sulfurique.

Les hydroperoxydes de méthyle et d'éthyle sont des composés instables et fortement explosifs. Les hydroperoxydes contenant des radicaux secondaires, par exemple hydroperoxyde d'isopropyle $(CH_3)_2CH—O—O—H$ et hydroperoxyde de tertiobutyle $(CH_3)_3C—O—OH$ sont plus stables et peuvent être distillés (ils n'explosent pas).

Tous les hydroperoxydes réagissent vivement avec l'iodure d'hydrogène en formant de l'iode

$$CH_3-O-O-H+HI \longrightarrow I_2+H_2O+CH_3OH$$

Cette réaction sert de base à leur dosage qualitatif et quantitatif.

Chauffés, les hydroperoxydes donnent naissance à des radicaux libres (p. 53):

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-O-H \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O\cdot+\cdot O-H$$

Ces radicaux libres initient des réactions en chaîne. Ainsi, une solution à 60% d'hydroperoxyde de tertiobutyle dans du triméthylcarbinol initie la polymérisation des composés non saturés.

Les *peroxydes d'alcoyle* sont obtenus par action de deux molécules de diméthylsulfate sur l'eau oxygénée:

$$H-O-O-H + 2CH_3O-SO_2-OCH_3 \longrightarrow \underset{\text{peroxyde de méthyle}}{CH_3-O-O-CH_3}+2CH_3OSO_3H$$

ou lors de la réaction de l'hydroperoxyde correspondant et du sulfate de dialcoyle:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-O-H+CH_3O-SO_2-OCH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-O-CH_3+HO-SO_2-OCH_3$$

C'est ainsi qu'on obtient des peroxydes avec divers alcoyles. Le peroxyde de méthyle est un gaz qui se liquéfie à 13°,5. Le peroxyde d'éthyle bout à 64°. Le peroxyde de tertiobutyle est un liquide huileux (Eb. 109°). Les peroxydes réagissent plus difficilement avec HI que les hydroperoxydes. Ils se décomposent aisément. Les produits de la décomposition du peroxyde de tertiobutyle sont l'acétone et l'éthane:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O\cdot+\cdot O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=O+CH_3-CH_3$$

Tout comme les hydroperoxydes mentionnés plus haut, les peroxydes sont utilisés comme initiateurs dans les processus de polymérisation.

CHAPITRE V

MERCAPTANS, ACIDES SULFONIQUES, THIOÉTHERS

Les alcools et éthers peuvent être considérés comme des dérivés de l'eau dont un ou deux atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux hydrocarbures. De même, les mercaptans et thioéthers peuvent être considérés comme des dérivés du sulfure d'hydrogène dont un ou deux hydrogènes sont remplacés par des radicaux hydrocarbures :

H—O—H	R—O—H	R—O—R
eau	alcool	éther
H—S—H	R—S—H	R—S—R
sulfure d'hydrogène	mercaptan	thioéther

78. Mercaptans (thiols ou thioalcools). De même qu'on obtient des alcools en faisant agir une base sur des halogénures d'alcoyle,

$$C_2H_2I + KOH \rightarrow C_2H_5OH + KI$$

on peut également obtenir des mercaptans par action du disulfure de potassium sur des halogénures d'alcoyle :

$$CH_3-I + K-S-H \rightarrow \underset{\text{méthylmercaptan}}{CH_3-S-H} + KI$$

Les alcools sont des dérivés de l'eau, les mercaptans des dérivés du sulfure d'hydrogène : l'eau est un composé neutre, le sulfure d'hydrogène un acide faible. Aussi les alcools n'ont-ils ni propriétés acides ni propriétés basiques, tandis que les mercaptans sont faiblement acides et donnent des dérivés métalliques (*mercaptides*) non seulement sous l'action des bases mais également en présence d'oxydes de métaux lourds. Les composés du mercure sont particulièrement caractéristiques :

$$\underset{\text{éthylmercaptan}}{2C_2H_5-S-H} + HgO \rightarrow (C_2H_5S)_2Hg + H_2O$$

D'où le nom des mercaptans : *corpus mercurio aptum*, corps aptes à retenir le mercure.

Le point d'ébullition des mercaptans est inférieur à celui des alcools correspondants. Ainsi le méthylmercaptan bout à 6°, tandis que l'alcool méthylique le fait à 65°. Les mercaptans ont une très forte odeur nauséabonde.

79. Acides sulfoniques. Oxydés par l'acide nitrique, les mercaptans se transforment en acides sulfoniques :

$$2CH_3-SH+3O_2 \longrightarrow \underset{\text{acide méthylsulfonique}}{2CH_3-SO_2OH}$$

Les acides sulfoniques renferment un résidu d'acide sulfurique, le groupe sulfonique — SO_2OH, dont le soufre est lié à un carbone. Les acides sulfoniques, très solubles dans l'eau, sont des acides très forts.

En faisant agir du pentachlorure de phosphore sur les acides sulfoniques, on obtient les *chlorures d'acides sulfoniques ou sulfochlorures* :

$$CH_3-SO_2-OH+PCl_5 \longrightarrow CH_3-SO_2-Cl+POCl_3+HCl$$

Sous l'action de l'eau, les sulfochlorures redonnent des acides sulfoniques :

$$CH_3-SO_2-Cl+HOH \longrightarrow CH_3-SO_2-OH+HCl$$

Les acides sulfoniqus forment avec la soude caustique ou l'hydrogénocarbonate de sodium des sels très solubles dans l'eau (*sulfonates*) :

$$R-CH_2-SO_2-OH+NaOH \longrightarrow R-CH_2-SO_2-ONa+H_2O$$

Les acides sulfoniques aliphatiques servent à la préparation industrielle des agents tensio-actifs.

La « sulfochloration photochimique » (p. 55) est un très important procédé industriel de préparation des sulfonates. La réaction de sulfochloration des hydrocarbures paraffiniques donne un mélange de chlorures d'acides alcoylsulfoniques à poids moléculaires élevés. En neutralisant le mélange par du hydrogénocarbonate de sodium, on obtient des sulfonates d'alcoyles très solubles dans l'eau, qu'on emploie comme détersifs.

80. Thioéthers. La structure des thioéthers découle de leur procédé de préparation à partir des halogénures d'alcoyle et du sulfure de potassium :

$$CH_3-\boxed{I+K}-S-\boxed{K+I}-CH_3 \longrightarrow \underset{\text{sulfure de diméthyle}}{CH_3-S-CH_3}+2KI$$

Les premiers thioéthers sont des liquides insolubles dans l'eau. On les appelle *sulfures* comme les sels de l'hydrogène sulfuré.

Parmi les thioéthers, le dichlorosulfure d'éthylène fut très connu durant la première guerre mondiale:

$$S\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2-Cl\\ \diagdown CH_2-CH_2-Cl\end{matrix}$$

ypérite

sous le nom d'*ypérite* * ou de *gaz moutarde* (l'ypérite non purifiée a une légère odeur de moutarde).

L'ypérite peut être obtenue par action de l'éthylène sur le monochlorure de soufre:

$$S_2Cl_2 + 2CH_2{=}CH_2 \longrightarrow S\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2Cl\\ \diagdown CH_2CH_2Cl\end{matrix} + S$$

L'ypérite bout à 217°; pure, elle fond à 14°, impure beaucoup plus bas. L'ypérite est un toxique à propriétés vésicantes. Au contact de la peau, elle provoque des plaies difficilement cicatrisables. Ses vapeurs agissent sur les muqueuses, les voies respiratoires et la peau de l'homme et des animaux.

L'ypérite fait partie des toxiques stables.

La protection individuelle contre l'ypérite est constituée par le port d'un masque à gaz et de vêtements spéciaux. L'agent de dégazage est le chlorure de chaux, qui chlore et oxyde simultanément l'ypérite, formant alors des corps non toxiques.

---

* L'ypérite fut préparée pour la première fois en 1886 par N. Zélinski. Son nom vient de Ypres, ville belge où ce gaz fut employé pour la première fois par les Allemands. L'ypérite est le prototype des composés radiomimétiques, son action sur l'organisme étant analogue aux effets de la radioactivité. (*N.d.T.*)

ALDÉHYDES (ALCANALS) ET CÉTONES (ALCANONES) $C_nH_{2n}O$

81. Structure, isomérie et nomenclature. La classe des aldéhydes et cétones comprend les composés dont la molécule renferme un *groupe carbonyle* (ou *oxo*) $>C=O$, aussi les nomme-t-on également *dérivés carbonylés* ou *oxodérivés*:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \qquad\qquad R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow R'\end{matrix}$$

aldéhydes — cétones

Comme on l'a déjà vu (p. 135), les aldéhydes et cétones sont les produits de l'oxydation des alcools primaires et secondaires, sans modification de la chaîne carbonée. La molécule d'alcool perd alors deux hydrogènes. La formule générale de la série homologue des aldéhydes et cétones est donc identique :

$$\underset{\text{alcools}}{C_nH_{2n+2}O} - 2H \longrightarrow \underset{\text{aldéhydes et cétones}}{C_nH_{2n}O}$$

Le nombre des aldéhydes isomères correspond naturellement à celui des alcools primaires, et le nombre des cétones à celui des alcools secondaires à même nombre d'atomes de carbone. Les alcools tertiaires ne peuvent se transformer en composés carbonyles sans dissociation de leur squelette carboné.

Citons quelques méthodes de calcul du nombre d'isomères: supposons connu le nombre de tous les isomères des alcools jusqu'à C_6:

C_1	1	C_4	4
C_2	1	C_5	8
C_3	2	C_6	17

Il est facile de voir que le nombre d'aldéhydes (ou, ce qui revient au même, d'alcools primaires) en C_4 sera égal au nombre total d'alcools en C_3; le nombre

d'aldéhydes en C_5 sera de 4 (nombre d'alcools en C_4), etc. En effet, on peut remplacer mentalement le groupe OH par $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$:

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH \qquad CH_3-CH_2-CH_2-CHO$$
$$(CH_3)_2CH-OH \qquad (CH_3)_2CH-CHO$$

alcools en C_3 — aldéhydes en C_{3+1}

On peut calculer le nombre de cétones par une méthode un peu différente. Prenons à titre d'exemple le calcul relatif aux cétones $C_6H_{12}O$.

On peut observer les types suivants:

1) $C_1 \searrow$ CO, 4) $C_4 \nearrow$ — I

1) $C_2 \searrow$ CO, 2) $C_3 \nearrow$ — II

Il est évident que le système I correspond à 4 isomères (1 × 4) et le système II à 2 isomères (1 × 2). Donc, 6 au total. Si *n* est un nombre impair, le calcul sera un peu plus complexe. Pour le cas $n = 7$:

1) $C_1 \searrow$ CO, 8) $C_5 \nearrow$ — I

1) $C_2 \searrow$ CO, 4) $C_4 \nearrow$ — II

2) $C_3 \searrow$ CO, 2) $C_3 \nearrow$ — III

Le système I a 8 isomères, le système II 4 isomères. Pour le système III, le nombre d'isomères est non pas 4 (2 × 2) mais 3, car il y a dans ce cas répétition d'isomères identiques: normal-normal, iso-iso, normal-iso (et réciproquement: iso-normal). Donc la somme des isomères des cétones en C_7 est égale à:

$$8+4+3=15$$

Les noms des aldéhydes viennent de ceux des acides qu'ils forment par oxydation: aldéhydes formique, acétique, propionique, butyrique, etc. Les noms des cétones se composent généralement à partir des noms des radicaux liés par le groupe carbonyle:

$C_2H_5-CO-C_2H_5$ diéthylcétone

$CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$ propylisopropylcétone

Dans la nomenclature de Genève, la présence du groupe aldéhydique est indiquée par le suffixe *al*:

$CH_3-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$ propanal

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$ 2-méthylpropanal

La présence du groupe cétonique est signalée par le suffixe *one*:

$CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3$ pentanone-2

$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$ pentanone-3

$CH_3-CO-CH(CH_3)-CH_3$ 2-méthylbutanone-3

Les aldéhydes et les cétones ont un grand nombre de propriétés analogues. Aussi est-il pratique de les décrire simultanément.

82. **Préparation et propriétés des aldéhydes.** Les aldéhydes peuvent être préparés par différents procédés; nous n'en signalons que trois:

1. Oxydation des alcools primaires:

$$R-CH_2OH+O \longrightarrow R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + H_2O$$

Ce procédé explique l'origine du terme « aldéhyde » qui est la contraction des mots latins *al*cohol *dehyd*rogenatus, ce qui signifie alcool dépourvu d'hydrogène. A noter que la transformation de l'alcool en aldéhyde peut être aussi réalisée en l'absence d'oxygène. Il suffit d'agiter l'alcool en présence de palladium finement divisé qui absorbe l'hydrogène:

$$CH_3-CH_2OH \longrightarrow CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + H_2$$

On peut effectuer une déshydrogénation catalytique en envoyant les vapeurs d'alcool à température élevée (300°) sur une grille de cuivre ou d'argent dans un tube réfractaire.

2. Pyrogénation d'un mélange de carbonates de calcium et de baryum (p. 211).

3. Chauffage en présence d'eau de dérivés dihalogénés porteurs de deux halogènes sur le même carbone, celui-ci étant placé en fin de chaîne:

$$CH_3-CH\begin{smallmatrix}\nearrow Cl\ \ H-OH\\ +\\ \searrow Cl\ \ H-OH\end{smallmatrix} \xrightarrow{-2HCl} \left[CH_3-CH\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow OH\end{smallmatrix}\right] \xrightarrow{-H_2O} CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow H\\ \searrow O\end{smallmatrix}$$

Il se forme d'abord des corps portant sur le même carbone deux hydroxyles que l'on doit considérer comme des « hydrates d'aldéhydes ». En éliminant H_2O, ils donnent des aldéhydes. En solution aqueuse, les aldéhydes existent presque toujours partiellement sous la forme de tels hydrates.

Tableau 6

Propriétés physiques des aldéhydes

Nom	Formule	Densité relative d_4^{20}	Eb. °C
Aldéhyde formique (méthanal)	H—CHO	0,815 (à—20°)	—19,2
Aldéhyde acétique (éthanal)	CH_3CHO	0,780	+20,8
Aldéhyde propionique (propanal)	$CH_3CH_2—CHO$	0,807	+49,1
Aldéhyde butyrique (butanal)	$CH_3—CH_2CH_2—CHO$	0,817	+75
Aldéhyde isobutyrique (méthyl-2-propanal) . .	$(CH_3)_2>CH—CHO$	0,794	+64
Aldéhyde valérique (pentanal)	$CH_3CH_2CH_2CH_2—CHO$	0,819 (à 11°)	+102

Le plus simple des aldéhydes est l'*aldéhyde formique*, gaz à forte odeur désagréable. Les homologues moyens sont des liquides de même odeur. Les aldéhydes plus lourds (C_{10} et au-delà) exhalent, à l'état dilué, des odeurs de fleurs; on en rencontre un grand nombre dans les essences naturelles de fleurs. Ainsi l'aldéhyde nonylique $C_8H_{17}CHO$ se trouve dans l'eau de rose. Certains corps de cette catégorie sont utilisés en parfumerie.

Les aldéhydes ont la propriété caractéristique de prendre une coloration rouge ou violette au contact du *réactif de Schiff* (solution aqueuse de fuchsine décolorée par l'hydrogénosulfite de sodium en présence d'acide chlorhydrique).

Les bases provoquent une résinification des aldéhydes, qui se transforment en corps jaune-rouge, ou résine d'aldéhyde. L'aldéhyde formique n'est pas résinifié par les bases, ainsi que tous les aldéhydes dont le carbone voisin du carbonyle n'est pas lié à un hydrogène (aldéhyde triméthylacétique $(CH_3)_3C—C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$ par exemple).

83. Préparation et propriétés des cétones. Les procédés de préparation des cétones sont analogues à ceux des aldéhydes.

1. Oxydation des alcools secondaires

$$R-CH(OH)-R'+O \rightarrow R-CO-R'+H_2O$$

2. Pyrogénation des carbonates de calcium et de baryum des acides carboxyliques (p. 211).

3. Chauffage en présence d'eau, de dérivés dihalogénés porteurs de deux halogènes sur le même carbone, ce dernier n'étant pas placé en fin de chaîne:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} Cl \quad H-OH \\ + \\ Cl \quad H-OH \end{matrix} \xrightarrow{-2HCl} \left[\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right] \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C=O$$

Les termes inférieurs et moyens de la série homologue des cétones sont des liquides qui ont une odeur soit agréable, soit rance et désagréable. Les cétones supérieures sont des solides. A la différence des aldéhydes, les cétones sont insensibles au réactif de Schiff.

Tableau 7

Propriétés physiques des cétones

Nom	Formule	Densité relative d_4^{20}	Eb. °C
Diméthylcétone (acétone)	$CH_3-CO-CH_3$	0,7980	56,1
Méthyléthylcétone	$CH_3-CO-C_2H_5$	0,8058	79,6
Diéthylcétone	$C_2H_5-CO-C_2H_5$	0,8138	101,8
Méthylpropylcétone	$CH_3-CO-C_3H_7$	0,8089	100,8
Méthylbutylcétone	$CH_3-CO-C_4H_9$	0,830	127,7
Dipropylcétone	$C_3H_7-CO-C_3H_7$	0,818	144
Diisobutylcétone	$(CH_3)_2CH-CH_2-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$	0,895	166

RÉACTIONS DES ALDÉHYDES ET CÉTONES

Les aldéhydes et les cétones sont des composés très réactifs, surtout leurs premiers termes. Ils peuvent participer à des réactions d'addition, de substitution et d'oxydation.

12—872

84. Réactions d'addition. Les réactions d'addition aux aldéhydes et aux cétones sont dues au fait que la double liaison entre les atomes d'oxygène et de carbone du groupe carbonyle se transforme facilement en liaison simple; d'où libération d'une valence sur chacun des atomes, carbone et oxygène, valence qui peut être saturée par celle d'un autre atome:

$$R-C\begin{smallmatrix}\diagup O- \\ - \\ \diagdown H\end{smallmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{smallmatrix}R\diagdown \\ R\diagup\end{smallmatrix}C\begin{smallmatrix}\diagup O- \\ \diagdown\end{smallmatrix}$$

1. Les aldéhydes et les cétones qui renferment un groupe méthyle, lié au carbonyle, c'est-à-dire un groupe $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ peuvent fixer l'hydrogénosulfite de sodium en formant des *composés disulfitiques* dans lesquels le carbone se trouve directement lié au soufre:

$$\begin{smallmatrix}H\diagdown \\ H\diagup\end{smallmatrix}C=O+NaHSO_3 \longrightarrow \begin{smallmatrix}H\diagdown \\ H\diagup\end{smallmatrix}C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown SO_3Na\end{smallmatrix}$$

$$\begin{smallmatrix}CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup\end{smallmatrix}C=O+NaHSO_3 \longrightarrow \begin{smallmatrix}CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup\end{smallmatrix}C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown SO_3Na\end{smallmatrix}$$

On effectue la réaction en agitant l'aldéhyde ou la cétone avec une solution de $NaHSO_3$ aussi concentrée que possible.

Les composés disulfitiques sont des corps bien cristallisés qui se dissocient à chaud en présence d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium ou d'acides dilués, formant ainsi des aldéhydes et des cétones. Ils servent à séparer les aldéhydes et les cétones des autres corps avec lesquels ils sont mélangés et à les purifier.

2. Les aldéhydes et les cétones peuvent fixer l'hydrogène; les aldéhydes donnent alors des alcools primaires, et les cétones des alcools secondaires:

$$CH_3-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} + H-H \longrightarrow CH_3-CH_2-OH$$

$$\begin{smallmatrix}CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup\end{smallmatrix}C=O+H-H \longrightarrow \begin{smallmatrix}CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup\end{smallmatrix}CH-OH$$

L'hydrogénation peut être effectuée par le passage d'un mélange d'hydrogène et de vapeurs d'aldéhyde ou de cétone sur du nickel

finement divisé, ou sous l'action de l'hydrogène naissant.

3. Avec l'ammoniac, les aldéhydes forment des composés cristallisés, les aldéhydates d'ammoniac:

$$\begin{matrix} CH_3-CH \\ \| \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3-CH-NH_2 \\ | \\ OH \end{matrix}$$

Cependant, même venant d'être préparé, l'aldéhydate d'ammoniac est un produit de polymérisation dont le poids moléculaire est trois fois supérieur à celui qui correspond à la formule, celle-ci n'exprimant que le résultat de la première phase de la réaction.

Sous l'action d'acides dilués (catalyseurs), les aldéhydates d'ammoniac régénèrent les aldéhydes initiaux et les sels d'ammonium.

Les cétones forment avec l'ammoniac des produits de transformation complexes.

4. Les aldéhydes et les cétones peuvent fixer les composés organomagnésiens. Ainsi, l'aldéhyde acétique, ajouté à une solution d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther, provoque la formation d'un volumineux précipité:

$$\begin{matrix} CH_3-CH \\ \| \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ MgI \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3-CH-CH_3 \\ | \\ OMgI \end{matrix}$$

Comme le montre l'équation, le radical du composé organomagnésien se fixe sur l'atome de carbone, et le reste de la molécule s'additionne à l'atome d'oxygène. On effectue cette réaction en milieu d'éther rigoureusement anhydre (absolu), dans un appareil muni d'un réfrigérant. Le produit d'addition obtenu est un alcoolate.

En le décomposant par un acide dilué, on obtient l'alcool isopropylique:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-O-\boxed{MgI+H-O}-H \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-OH+MgI(OH)$$

Cette réaction permet, à partir d'un aldéhyde donné, d'obtenir un alcool secondaire à plus longue chaîne.

Pour l'aldéhyde formique, le produit de la réaction est un alcool primaire:

$$H-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} + CH_3-CH_2-Mg-Br \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-O-MgBr$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-O-\boxed{Mg-Br+H-O}-H \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{alcool propylique}}{CH_3-CH_2-CH_2-OH} + MgBr(OH)$$

On peut écrire ainsi la réaction générale, pour un aldéhyde quelconque (R étant un radical ou l'hydrogène dans le cas de l'aldéhyde formique) :

$$R-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + R'-Mg-I \longrightarrow \begin{matrix}R\diagdown\\ R'\diagup\end{matrix}CH-O-MgI$$

$$\begin{matrix}R\diagdown\\ R'\diagup\end{matrix}CH-O-MgI+H-O-H \longrightarrow \begin{matrix}R\diagdown\\ R'\diagup\end{matrix}CH-OH+MgI(OH)$$

De même, les réactions relatives aux cétones sont du type :

$$\begin{matrix}R\diagdown\\ R'\diagup\end{matrix}C=O+R''-Mg-I \longrightarrow R'-\overset{\displaystyle R\diagdown}{\underset{\displaystyle R''\diagup}{C}}-OMgI$$

En décomposant les produits d'addition par l'eau, on obtient des alcools tertiaires :

$$R'-\overset{\displaystyle R\diagdown}{\underset{\displaystyle R''\diagup}{C}}-O-\boxed{MgI+H-O}-H \longrightarrow R'-\overset{\displaystyle R\diagdown}{\underset{\displaystyle R''\diagup}{C}}-OH+MgI(OH)$$

Ainsi, les composés organomagnésiens permettent d'obtenir des alcools primaires, secondaires et tertiaires, à plus longue chaîne que les aldéhydes et cétones initiaux :

aldéhyde formique	autres aldéhydes	cétones
$H-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$	$R-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$	$\begin{matrix}R\diagdown\\ R'\diagup\end{matrix}C=O$
$\downarrow$ RMgI	$\downarrow$ R'MgI	$\downarrow$ R''MgI
$R-CH_2-OH$	$\begin{matrix}R\diagdown\\ R'\diagup\end{matrix}CH-OH$	$R'-\overset{\displaystyle R\diagdown}{\underset{\displaystyle R''\diagup}{C}}-OH$
alcools primaires	alcools secondaires	alcools tertiaires

La réaction de préparation des alcools à l'aide de composés organomagnésiens fut découverte par A. Zaïtsev *. Avec ses collaborateurs, il synthétisa dès 1874 un grand nombre d'alcools différents grâce aux composés organozinciques.

* *Alexandre Zaïtsev* (1841-1910), disciple de Boutlérov, étudia la formation des oléfines par déshydrohalogénation des halogénures d'alcoyle; il prépara l'alcool butylique normal à partir des chlorures d'acides, et de nombreux alcools saturés et non saturés par action de l'iodure d'alcoyle-zinc sur les aldéhydes et des cétones.

De nos jours, ces synthèses sont réalisées à l'aide d'organomagnésiens.

5. Les aldéhydes et les cétones fixent l'acide cyanhydrique en formant des nitriles-alcools (cyanhydrines) :

$$\begin{array}{c} R-CH \\ \| \\ O \end{array} + \begin{array}{c} CN \\ | \\ H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R-CH-CN \\ | \\ OH \end{array}$$

Les cyanhydrines se transforment facilement en acides-alcools (p. 262) et en acides aminés (p. 344).

6. Les aldéhydes se polymérisent très facilement en formant 1) des corps susceptibles de se dissocier en régénérant l'aldéhyde initial et 2) des corps incapables d'une telle dissociation (p. 188). Les cétones sont moins aptes à la polymérisation. Elles ne s'y prêtent que suivant le second de ces processus.

85. Réactions de substitution. Nous ne décrirons que les réactions de substitution qui concernent l'atome d'oxygène du groupe carbonyle.

1. Avec l'hydroxylamine $NH_2—OH$, les aldéhydes et les cétones forment des *oximes* :

$$CH_3-C\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup \\ \diagdown \end{array}\boxed{\begin{array}{cc} O & H \\ \multicolumn{2}{c}{+} \\ H & H \end{array}}\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}\!\!N-OH \rightarrow CH_3-CH{=}NOH+H_2O$$

aldoxime

$$\begin{array}{l} CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup \end{array}\!\!C=\boxed{\begin{array}{cc} & H \\ O+ & \\ & H \end{array}}\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}\!\!N-OH \rightarrow \begin{array}{l} CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup \end{array}\!\!C{=}NOH+H_2O$$

cétoxime

2. Avec l'hydrazine $NH_2—NH_2$, les aldéhydes et les cétones forment des *hydrazones* * :

$$R-C\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup \\ \diagdown \end{array}\boxed{\begin{array}{cc} O & H \\ \multicolumn{2}{c}{+} \\ H & H \end{array}}\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}\!\!N-NH_2 \rightarrow R-CH{=}N-NH_2+H_2O$$

hydrazone d'aldéhyde

$$\begin{array}{l} R\diagdown \\ R'\diagup \end{array}\!\!C=\boxed{\begin{array}{cc} & H \\ O+ & \\ & H \end{array}}\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}\!\!N-NH_2 \rightarrow \begin{array}{l} R\diagdown \\ R'\diagup \end{array}\!\!C{=}N-NH_2+H_2O$$

hydrazone de cétone

---

* On obtient également les *azines* $>C{=}N-N{=}C<$ (*aldazines* et *cétazines*). (*N.d.T.*)

Les hydrazones, sous l'action d'alcalis caustiques solides ou d'alcoolates, se décomposent avec dégagement d'azote libre et formation d'hydrocarbures (*réaction de Kishner*) :

$$\begin{matrix}R\diagdown\\ C=N-NH_2\\ R'\diagup\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R\diagdown\\ CH_2+N_2\\ R'\diagup\end{matrix}$$

Ainsi peut-on obtenir des hydrocarbures à partir d'aldéhydes ou cétones :

$$\underset{\text{aldéhyde ou cétone}}{\begin{matrix}R\diagdown\\ C=O\\ R'\diagup\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{hydrazone}}{\begin{matrix}R\diagdown\\ C=N-NH_2\\ R'\diagup\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{hydrocarbure}}{\begin{matrix}R\diagdown\\ CH_2\\ R'\diagup\end{matrix}}$$

Cette réaction fut découverte en 1910 par N. Kishner qui décomposait des hydrazones en les chauffant dans un ballon avec une faible quantité de potasse caustique (la réaction est beaucoup plus facile en présence de fragments d'argile platinée). Un an et demi après la publication des premiers travaux de Kishner, le savant allemand L. Wolf décrivait cette même réaction qu'il avait effectuée en tube scellé, à la différence de son prédécesseur *.

3. Les aldéhydes réagissent avec la phénylhydrazine ** en formant des *phénylhydrazones* :

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + \begin{matrix}H\diagdown\\ H\diagup\end{matrix}N-NH-C_6H_5 \longrightarrow \underset{\text{phénylhydrazone}}{R-CH=N-NH-C_6H_5}+H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}C=\boxed{\begin{matrix} & H\\ O+ & \\ & H\end{matrix}}N-NH-C_6H_5 \longrightarrow \underset{\text{phénylhydrazone d'acétone}}{\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}C=N-NH-C_6H_5}+H_2O$$

L'action des acides dilués sur les phénylhydrazones provoque la réaction inverse : ces dernières, en fixant l'eau, se dissocient en phénylhydrazine et aldéhyde ou cétone :

$$\underset{\substack{|\\ H}}{R-C}=N-NH-C_6H_5+H_2O \longrightarrow R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}+C_6H_5-NH-NH_2$$

On hydrolyse de même les oximes.

---

* Aussi dit-on la méthode de Kishner-Wolf. (*N.d.T.*)

** La phénylhydrazine est un dérivé de l'hydrazine $NH_2—NH_2$, dont l'un des atomes d'hydrogène est remplacé par un radical phényle C_6H_5. La phénylhydrazine fond à 20°. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais forme des sels solubles avec l'acide chlorhydrique.

Les oximes et les phénylhydrazones sont, pour la plupart, des corps cristallisés à points de fusion caractéristiques. On les utilise pour identifier les aldéhydes ou les cétones ou pour séparer ceux-ci des autres corps avec lesquels ils sont mélangés.

4. Sous l'action du pentachlorure de phosphore, l'atome d'oxygène de la molécule d'aldéhyde ou de cétone est remplacé par deux atomes de chlore:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + PCl_5 \rightarrow CH_3-CHCl_2 + POCl_3$$

On obtient ainsi des halogénures d'alcoyle portant deux halogènes sur le carbone. Ces dérivés dihalogénés, en réagissant avec l'eau, peuvent restituer les aldéhydes ou les cétones initiaux :

$$CH_3CHCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + 2HCl$$

5. Avec les alcools, les aldéhydes forment des *acétals* suivant le schéma:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow \boxed{O \quad H} -O-C_2H_5 \\ \searrow H + \boxed{H} -O-C_2H_5\end{matrix} \rightarrow CH_3-CH\begin{matrix}\nearrow O-C_2H_5 \\ \searrow O-C_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

acétal diéthylique de l'aldéhyde acétique

Pour préparer ces acétals, on peut chauffer le mélange d'alcool et d'aldéhyde avec du sulfate de cuivre anhydre, ou porter à ébullition l'aldéhyde avec une solution d'acide chlorhydrique dans l'alcool.

Les acétals peuvent être considérés comme les éthers des hydrates d'aldéhydes.

Ce sont des liquides incolores, d'odeur agréable, rapidement hydrolysés par les acides dilués en aldéhyde et en alcool. On connaît les composés équivalents des cétones, mais ils sont obtenus par un autre procédé.

86. **Oxydation des aldéhydes et des cétones.** Les a l d é h y d e s sont très o x y d a b l e s. Ils peuvent être oxydés par l'oxygène de l'air, ou par des oxydants même faibles, tel l'oxyde d'argent ammoniacal.

La réaction des aldéhydes avec une solution d'oxyde d'argent ammoniacal, dite « réaction au miroir d'argent », est utilisée pour déceler les aldéhydes: on met dans une éprouvette bien lavée, 1 à 2 ml d'une solution à 5% de nitrate d'argent, puis on verse goutte à goutte une solution ammoniacale diluée jusqu'à dissolution du précipité initialement formé, et enfin on ajoute une goutte d'aldéhyde. Après avoir agité le contenu, on place l'éprouvette dans l'eau chaude (60-70°) durant plusieurs minutes. L'argent métallique

réduit se transforme en partie en un précipité noir et est partiellement déposé sur les parois de l'éprouvette y formant un miroir brillant.

Les réactions correspondantes peuvent se traduire par les équations :

$$AgNO_3 \xrightarrow{NH_4OH} AgOH \xrightarrow{NH_3} [Ag(NH_3)_2]OH$$

$$[Ag(NH_3)_2]OH + R-C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\{}_{\searrow H}\end{matrix} \xrightarrow{OH^-} R-COONH_4 + NH_4OH + Ag$$

Par oxydation, les aldéhydes se transforment en *acides carboxyliques* :

$$\underset{\text{aldéhyde formique}}{H-C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\{}_{\searrow H}\end{matrix}} + O \rightarrow \underset{\text{acide formique}}{H-C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\{}_{\searrow OH}\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{aldéhyde propionique}}{C_2H_5-C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\{}_{\searrow H}\end{matrix}} + O \rightarrow \underset{\text{acide propionique}}{C_2H_5-C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\{}_{\searrow OH}\end{matrix}}$$

Comme le montrent ces équations, l'atome d'oxygène se fixe sur le carbone déjà oxygéné.

Réaction de Tichtchenko. L'aptitude caractéristique des aldéhydes aux réactions d'oxydation et de réduction se manifeste très nettement dans la réaction de Tichtchenko (1906). Si on ajoute à un aldéhyde quelconque une petite quantité d'alcoolate d'aluminium, d'éthylate d'aluminium $Al(OC_2H_5)_3$ par exemple, il se produit une réaction énergique : la double liaison carbone-oxygène est rompue et l'hydrogène du groupe aldéhydique d'une molécule se fixe sur le carbone fonctionnel de l'autre, le reste s'additionnant à l'oxygène. Il se forme ainsi un ester :

$$\begin{matrix} & O & & \\ & \| & & \\ R- & C & + & O \\ & | & & \| \\ & H & & CH-R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & O & \\ & \| & \\ R- & C & -O \\ & & | \\ & & CH_2R \end{matrix}$$

Si on l'hydrolyse, on obtient un acide et un alcool. Ainsi, la réaction de Tichtchenko équivaut en quelque sorte à l'oxydation d'une molécule d'aldéhyde accompagnée de la réduction d'une autre molécule d'aldéhyde.

Prenons par exemple l'aldéhyde acétique. Dans les conditions de la réaction de Tichtchenko, il se transforme en ester acétique (acé-

tate d'éthyle) :

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + O=CH-CH_3 \rightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O-CH_2CH_3\end{matrix}$$

acétate d'éthyle

Disposons en tableau les formules des hydrocarbures, alcools, aldéhydes et acides dérivés d'une même chaîne carbonée :

CH_4	CH_3-OH	$H-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$	$H-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$
méthane	alcool méthylique	aldéhyde formique	acide formique
C_2H_6	C_2H_5-OH	$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$	$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$
éthane	alcool éthylique	aldéhyde acétique	acide acétique
C_3H_8	C_3H_7-OH	$C_2H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$	$C_2H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$
propane	alcool propylique	aldéhyde propionique	acide propionique
C_4H_{10}	C_4H_9-OH	$C_3H_7-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$	$C_3H_7-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$
butane	alcool butylique	aldéhyde butyrique	acide butyrique
C_5H_{12}	$C_5H_{11}-OH$	$C_4H_9-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$	$C_4H_9-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$
pentane	alcool amylique	aldéhyde valérique	acide valérique

Dans chaque colonne verticale se trouvent les termes d'une même série homologue. Dans chaque ligne on a les corps dérivés d'un même hydrocarbure, obtenus les uns à partir des autres à la suite de réactions chimiques simples. « Lorsqu'une série est incomplète, non seulement nous connaissons la composition des termes manquants, ainsi que leurs propriétés fondamentales, mais nous pouvons également déterminer leurs procédés de préparation, et compléter ainsi cette série » (Schorlemmer).

O x y d a t i o n d e s c é t o n e s. Les cétones ne sont altérées ni par l'oxygène de l'air ni par les oxydants faibles, elles ne réduisent pas la solution d'oxyde d'argent ammoniacal. Elles s'oxydent sous l'action d'oxydants plus forts, le permanganate de potassium par exemple, et leur oxydation est différente de celle des aldéhydes : la molécule de cétone se dissocie, donnant deux

molécules d'acide ou une molécule d'acide et une molécule de cétone plus simple que la cétone initiale. La rupture de la chaîne carbonée porte sur le groupe carbonyle:

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\Big|-\overset{\overset{H}{|}}{C}H-CH_3+3O \rightarrow CH_3-CH_2-C\begin{matrix}{\nearrow O}\\{\searrow OH}\end{matrix} + CH_3-C\begin{matrix}{\nearrow O}\\{\searrow OH}\end{matrix}$$

diéthylcétone — acide propionique — acide acétique

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\Big|-\overset{\overset{H}{|}}{C}\!\!<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 2O \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-C\begin{matrix}{\nearrow O}\\{\searrow OH}\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=O$$

diisopropylcétone — acide isobutyrique — acétone

Si la cétone renferme deux radicaux différents *, la décomposition de la molécule par oxydation peut s'effectuer suivant deux directions:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{+}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-\Big|-\underset{\underset{2O}{+}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}H}-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-C\begin{matrix}{\nearrow O}\\{\searrow OH}\end{matrix} + C_2H_5-C\begin{matrix}{\nearrow O}\\{\searrow OH}\end{matrix}$$

méthylpropylcétone — acide acétique — acide propionique

$$\underset{\underset{2O}{+}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}H_2}-\Big|-\underset{\underset{O}{+}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow H-C\begin{matrix}{\nearrow O}\\{\searrow OH}\end{matrix} + CH_3-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}{\nearrow O}\\{\searrow OH}\end{matrix}$$

méthylpropylcétone — acide formique — acide butyrique

Ainsi, connaissant les acides obtenus lors de l'oxydation d'une cétone, on peut en déduire la structure de cette dernière.

87. Réactions avec participation de l'hydrogène en position α du groupe carbonyle. Le groupe carbonyle des aldéhydes et des cétones exerce une influence très forte sur les atomes d'hydrogène situés sur le carbone voisin (en position α).

Ainsi, ces atomes sont facilement remplaçables par du chlore ou du brome:

$$CH_3-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}{\nearrow O}\\{\searrow H}\end{matrix} + Br_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CHBr-C\begin{matrix}{\nearrow O}\\{\searrow H}\end{matrix} + HBr$$

aldéhyde butyrique — aldéhyde α-bromobutyrique

$$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CO-CHCl-CH_3 + HCl$$

pentanone-3 — 2-chloropentanone-3

* Cétone mixte. (*N.d.T.*)

Ces halogènes, très proches du carbonyle, se distinguent par leur grande réactivité. Tels sont des aldéhydes et cétones α-halogénés qui constituent de puissants lacrymogènes, leurs vapeurs provoquant l'irritation des muqueuses du nez et des yeux.

Les cétones et surtout les aldéhydes participent à des réactions de condensation très importantes sous l'action de solutions alcalines et de certains autres réactifs. Ainsi, l'aldéhyde acétique traité à froid par des solutions diluées d'alcalis ou par le chlorure de zinc se transforme en *aldol* :

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{CH} + \underset{\underset{H}{|}}{CH_2}-C\overset{O}{\underset{H}{\lessdot}} \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-C\overset{O}{\underset{H}{\lessdot}}$$

aldol
(butanol-3-al-1)

Le produit de cette *aldolisation* est un liquide, miscible à l'eau, qui ne se distille sans se décomposer que sous pression réduite. Comme le montre la formule, ce composé renferme à la fois un groupe aldéhyde et un groupe alcool (*ald-ol*).

Par aldolisation on obtient des aldols analogues à partir des homologues de l'aldéhyde acétique. Il faut souligner que l'aldolisation porte sur un hydrogène mobile en α du groupe carbonyle. Dans le cas de l'aldéhyde propionique, la réaction se traduit par l'équation suivante :

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{CH} + \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-C\overset{O}{\underset{H}{\lessdot}} \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-C\overset{O}{\underset{H}{\lessdot}}$$

2-méthylpentanol-3-al-1

Les aldols sont des composés peu stables ; ils perdent facilement une molécule d'eau par élimination du groupe hydroxyle et de l'hydrogène α résiduel :

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-C\overset{O}{\underset{H}{\lessdot}} \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3-CH=CH-C\overset{O}{\underset{H}{\lessdot}}$$

aldol — aldéhyde crotonique (butène-2-al-1)

La condensation des aldéhydes avec élimination d'eau est dite *crotonisation*. Elle est également facile avec les homologues de l'aldéhyde acétique possédant un groupe méthylène libre $>CH_2$

en α du carbonyle. Ainsi, avec l'aldéhyde butyrique:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH=O+H_2C\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown CHO\end{matrix}\rightarrow$$

$$\rightarrow H_2O+CH_3-CH_2-CH_2-CH=C\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown CHO\end{matrix}$$

2-éthylhexène-2-al-1

Sous l'action d'alcalis concentrés, le processus de condensation est très énergique et engendre des produits résineux, mélanges de composés macromoléculaires. La cause d'une telle réaction est facile à comprendre. Lors de l'aldolisation ou de la crotonisation, les groupes aldéhydes sont conservés et peuvent ensuite interagir mutuellement ou avec les molécules des aldéhydes initiaux suivant les types de condensation aldolique et crotonique.

Il convient d'appeler réactions de condensation, les réactions qui engendrent des nouvelles liaisons carbone-carbone. Les molécules peuvent se condenser sans élimination de molécules simples (aldolisation), ou avec une telle élimination (crotonisation).

De même que les aldéhydes, les cétones les plus actives sont aptes aux condensations aldolique et crotonique *. Ainsi l'acétone, sous l'action de l'hydroxyde de baryum, se condense suivant le type aldolisation, en formant un « diacétone-alcool »:

$$\begin{matrix} & CH_3 & & & & & CH_3 & \\ & | & & & & & | & \\ CH_3- & C & \longleftarrow & CH_2-CO-CH_3 & \rightarrow & CH_3- & C & -CH_2-CO-CH_3 \\ & \| & + & | & & & | & \\ & O & \longleftarrow & H & & & OH & \end{matrix}$$

diacétone-alcool
(2-méthylpentanol-2-one-4)

Sous l'action d'une base forte, la réaction est du type crotonisation et donne de l'oxyde de mésityle:

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}C=O+H_2CH-CO-CH_3\xrightarrow[-H_2O]{}\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}C=CH-CO-CH_3$$

oxyde de mesityle
(2-méthylpentène-2-one-4)

88. Comparaison des propriétés des aldéhydes et des cétones. Les aldéhydes comme les cétones peuvent fixer l'hydrogène, l'hydrogénosulfite de sodium (dans le cas des cétones renfermant un groupe méthyle ou deux groupes méthylènes très proches du carbo-

* Dite *cétolisation*, le « cétol » provenant de la condensation aldéhyde-cétone. (*N.d.T.*)

Interaction des aldéhydes et des cétones avec différents réactifs

Réactif	Produits d'interaction	
	avec les aldéhydes	avec les cétones
Hydrogène	Alcools primaires $R-CH_2OH$	Alcools secondaires $R-CH(OH)-R'$
Hydrogénosulfite $NaHSO_3$	Composés disulfitiques $R-CH(OH)(SO_3Na)$	Composés disulfitiques $RR'C(OH)(SO_3Na)$
Acide cyanhydrique HCN	Cyanhydrines $R-CH(OH)(CN)$	Cyanhydrines $RRC(OH)(CN)$
Halogénure d'alcoyle-magnésium $R''-MgI$	$R-C(OMgI)(H)-R''$	$RR'C(R'')(OMgI)$
Ammoniac NH_3	Aldéhydate d'ammoniac $[R-C(OH)(H)-NH_2]$	Produits de transformation complexes
Hydroxylamine NH_2OH	Oximes $R-CH=NOH$	Oximes $RR'C=NOH$
Hydrazine NH_2-NH_2	Hydrazones $R-CH=N-NH_2$	Hydrazones $RR'C=N-NH_2$
Phénylhydrazine $C_6H_5NH-NH_2$	Phénylhydrazones $R-CH=N-NH-C_6H_5$	Phénylhydrazones $RR'C=N-NH-C_6H_5$
Pentachlorure de phosphore PCl_5	Dérivés dihalogénés $R-CHCl_2$	Dérivés dihalogénés $R'-CCl_2-R''$
Alcool $R'-OH$	Acétals $R-CH(OR')(OR')$	Il ne se forme pas d'acétals par ce procédé
Réactif de Schiff	Coloration	
Solution d'oxyde d'argent ammoniacal	« Miroir d'argent »	

nyle), l'acide cyanhydrique, les organomagnésiens. Les aldéhydes et les cétones réagissent avec l'hydroxylamine et la pnénylhydrazine en formant des oximes et des phénylhydrazones. Sous l'action du pentachlorure de phosphore, l'atome d'oxygène des aldéhydes et des cétones est remplacé par deux atomes de chlore (*Tableau 8*).

Les aldéhydes et les cétones présentent par contre une série de différences. Ainsi, contrairement aux aldéhydes, les cétones sont insensibles au réactif de Schiff, ne sont pas résinifiées par les bases, ne fixent pas l'ammoniac, mais réagissent avec lui en éliminant les éléments de l'eau et en formant une série de corps complexes; elles ne donnent pas l'acétal avec les alcools.

Les cétones s'oxydent et se condensent plus difficilement que les aldéhydes et leur oxydation provoque une rupture de la molécule.

QUELQUES ALDÉHYDES ET CÉTONES

89. Aldéhyde formique (méthanal ou formaldéhyde). L'aldéhyde formique $H—C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$ est un gaz à odeur forte. La solution à 30-40% d'aldéhyde formique est nommée *formol* (*formaline*). Le formaldéhyde fut obtenu pour la première fois par Boutlérov.

Dans l'industrie, on le prépare par oxydation de l'alcool méthylique par l'oxygène de l'air, le mélange de vapeurs d'alcool et d'air étant envoyé sur un cuivre (catalyseur), à haute température. Pendant la réaction, le catalyseur reste incandescent du fait de la chaleur de la réaction même.

L'appareil de préparation en laboratoire du formaldéhyde par oxydation catalytique de l'alcool méthylique est représenté fig. 33.

Le ballon, plongé dans un becher rempli d'eau dont la température est maintenue à 45-48°, contient l'alcool méthylique. La spirale de cuivre étant fortement chauffée dans son tube, on envoie dans l'appareil de l'air séché par la traversée du flacon laveur à acide sulfurique. L'air entraîne les vapeurs d'alcool méthylique. Au bout d'un certain temps, le réactif de Schiff, versé dans le flacon laveur de droite, se colore en violet vif, ce qui indique la formation de l'aldéhyde. La spirale reste incandescente même après qu'on retire la flamme.

Par ses propriétés chimiques, l'aldéhyde formique diffère nettement de ses homologues. Alors que la plupart des aldéhydes de la série grasse sont résinifiés par les bases, l'aldéhyde formique, en présence d'alcalis, forme de l'alcool méthylique et de l'acide formi-

que :

$$H-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + H_2O + H-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \rightarrow CH_3OH + HCOOH$$

Dans cette réaction, une molécule d'aldéhyde formique s'oxyde, et l'autre se réduit. Une telle transformation de l'aldéhyde en alcool et acide est dite *réaction de Cannizzaro*, du nom du chercheur qui la

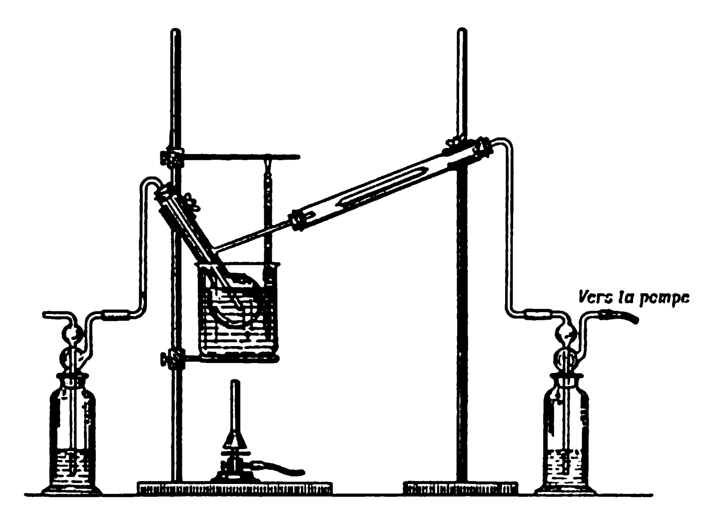


Fig. 33. Appareil pour l'oxydation catalytique de l'alcool méthylique

découvrit (1853). Cette réaction joue probablement un rôle important dans de nombreux processus biologiques et intervient dans la nature grâce à la participation d'enzymes.

L'aldéhyde formique ne donne pas d'aldéhydate d'ammoniac mais réagit avec l'ammoniac en formant de l'*urotropine* (hexaméthylènetétramine).

L'équation globale de la réaction s'écrit :

$$6HC\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + 4NH_3 \rightarrow \underset{\text{urotropine}}{C_6H_{12}N_4} + 6H_2O$$

L'urotropine est un corps blanc cristallisé. Elle fut préparée pour la première fois par Boutlérov. On l'utilise en médecine comme antiseptique des voies urinaires et comme anti-infectieux général. Par action de l'acide nitrique sur l'urotropine on obtient un explosif puissant, d'action brisante, l'*hexogène* (cyclonite). On utilise de grandes quantités d'urotropine pour la fabrication de plastiques.

Lorsqu'on évapore avec précaution une solution aqueuse de formaldéhyde, celui-ci se polymérise en *paraformaldéhyde* au poids moléculaire plusieurs fois supérieur à celui du monomère. A chaud, le paraformaldéhyde régénère l'aldéhyde formique.

En 1870, se basant sur les expériences de Boutlérov qui obtint le premier corps de la famille des sucres par condensation du formaldéhyde, Bayer émit l'hypothèse que l'aldéhyde formique constituait le premier produit de l'assimilation du carbone par les plantes:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} + O_2$$

La chlorophylle liée à l'absorption de l'énergie solaire participe à cette réaction. Ensuite, le formaldéhyde se polymérise en glucides:

$$6H-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_{12}O_6$$

L'aldéhyde formique est la matière première de nombreux corps largement utilisés. Avec l'ammoniac il forme l'urotropine, avec le phénol et d'autres corps il donne des résines qui servent à la fabrication de plastiques succédanés de la corne, de la porcelaine, de la guttapercha et des métaux. Le formaldéhyde est utilisé pour la production de certains colorants; on l'emploie pour fabriquer des cuirs de semelles et des tissus imperméables, car il forme avec les matières protéiques un produit qui ne gonfle pas dans l'eau.

La solution aqueuse de formaldéhyde (ou formol), toxique, est un agent antiseptique puissant. Elle est utilisée pour la désinfection des locaux et pour le traitement des grains (elle tue les spores de nielles). On y conserve les préparations anatomiques.

90. Aldéhyde acétique (éthanal ou acétaldéhyde). L'aldéhyde acétique est préparé à l'échelle industrielle, notamment par la réaction de Koutchérov (p. 88) :

$$H-C \equiv C-H + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{Hg^{++}} CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

L'aldéhyde acétique est un liquide d'odeur forte (Eb. 21°). En présence de catalyseurs, de sels de manganèse par exemple, il est facilement oxydé en acide acétique par l'oxygène de l'air:

$$2CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} + O_2 \rightarrow 2CH_3COOH$$

L'action d'une goutte d'acide sulfurique concentré sur l'aldéhyde acétique le transforme en un corps qui bout à 124°, c'est-à-dire

à une température bien plus élevée que l'aldéhyde acétique. Ce corps s'appelle *paraldéhyde*.

La densité de vapeur du paraldéhyde par rapport à l'hydrogène est de 66; par conséquent, son poids moléculaire est égal à 132, tandis que celui de l'aldéhyde égal à 44. Le paraldéhyde est donc un trimère de l'aldéhyde acétique.

La nature de l'enchaînement des molécules d'aldéhyde acétique dans le paraldéhyde apparaît mieux lorsqu'on étudie les propriétés de ce composé.

Le paraldéhyde ne présente pas les réactions caractéristiques des aldéhydes, il ne réduit pas la solution d'oxyde d'argent ammoniacal, il est insensible au réactif de Schiff, ne forme pas de phénylhydrazone, etc. Ceci prouve que sa molécule ne comporte pas le groupement

$$-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

caractéristique des aldéhydes.

Chauffé en présence d'acide sulfurique dilué, le paraldéhyde se dépolymérise en aldéhyde acétique très volatil. Par conséquent, la liaison entre les molécules d'aldéhyde acétique n'est pas particulièrement stable. La liaison entre atomes de carbone étant assez solide pour ne pas être rompue par le seul chauffage du corps avec l'acide sulfurique dilué, il faut supposer que les molécules d'aldéhyde acétique sont liées entre elles non pas par des atomes de carbone mais par des atomes d'oxygène.

La formation du paraldéhyde peut se représenter par l'équation :

$$3\;\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!\!>C=O \longrightarrow \begin{matrix} & \begin{matrix}CH_3 & H\end{matrix} & \\ & C & \\ O & & O \\ \begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!\!>C & & C\!\!<\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix} \\ & O & \end{matrix}$$

trois molécules d'aldéhyde acétique — paraldéhyde

Lors de la formation du paraldéhyde, il y a rupture de la double liaison entre les atomes d'oxygène et de carbone des molécules d'aldéhyde acétique, et libération, sur chacun de ces atomes, d'une valence qui est saturée par une molécule d'aldéhyde acétique.

L'action de l'acide sulfurique sur le paraldéhyde ou l'aldéhyde acétique conduit à l'équilibre:

$$\text{aldéhyde acétique} \rightleftarrows \text{paraldéhyde}$$

Si on ajoute avec précaution à très basse température un peu d'acide sulfurique concentré à l'aldéhyde acétique, une partie de

celui-ci se transforme en paraldéhyde. Après avoir neutralisé l'acide par une base, il est facile de chasser l'aldéhyde acétique du paraldéhyde. Si on ajoute un peu d'acide sulfurique à ce dernier, celui-ci se dépolymérise partiellement. A chaud, l'aldéhyde acétique se transformerait en vapeurs et se volatiliserait, c'est pourquoi la réaction évoluerait de droite à gauche, et une partie du paraldéhyde se dépolymériserait, etc.

Sous l'action de l'acide sulfurique à basse température (au-dessous de 0°), l'aldéhyde acétique forme un autre polymère (tétramère), le *métaldéhyde* cristallisé $(C_2H_4O)_4$ qui, comme le paraldéhyde, peut être dépolymérisé.

91. Chloral (2,2,2-trichloréthanal) $Cl_3C{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$. Comme on l'a déjà signalé (p. 186), l'hydrogène en α du groupe carbonyle des aldéhydes et des cétones est très actif, ce qui se traduit par le fait que cet atome est facilement remplaçable par un halogène:

$$CH_3{-}C\begin{smallmatrix}/\!\!/ O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} + 3Cl_2 \rightarrow CCl_3{-}C\begin{smallmatrix}/\!\!/ O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} + 3HCl$$

Le chloral est un liquide huileux, de densité relative 1,5 ; Eb. 98°. On l'utilise en médecine comme hypnotique. Additionné d'eau, il s'échauffe et forme un *hydrate de chloral* solide $CCl_3{-}CH(OH)_2$:

$$CCl_3{-}C\begin{smallmatrix}/\!\!/ O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} + H{-}OH \rightarrow CCl_3{-}\overset{\diagup OH}{\underset{\diagdown OH}{C}}{-}H$$

L'hydrate de chloral est un exemple rare de corps stable portant deux hydroxyles sur le même carbone.

Les trois atomes de chlore de la molécule de chloral abaissent notablement la stabilité de la liaison entre atomes de carbone, c'est pourquoi le chloral, sous l'action d'alcalis dilués, se dissocie, à la température ambiante, en chloroforme et en formiate:

$$CCl_3{-}\boxed{C\begin{smallmatrix}/\!\!/ O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} + K{-}O}{-}H \rightarrow CHCl_3 + H{-}C\begin{smallmatrix}/\!\!/ O \\ \diagdown OK\end{smallmatrix}$$

Cette réaction permet d'expliquer le mécanisme de la préparation de l'iodoforme et du chloroforme à partir de l'alcool éthylique, d'une base et d'un halogène.

L'action de l'alcali sur l'iode donne l'iodure de potassium et l'hypoiodite de potassium KIO:

$$2KOH + I_2 \rightarrow KI + KIO + H_2O$$

Ce dernier oxyde l'alcool éthylique en aldéhyde acétique:

$$C_2H_5OH + KIO \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + KI + H_2O$$

Dans l'aldéhyde acétique obtenu, l'iode remplace trois atomes d'hydrogène, d'où la formation d'*iodal*:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + 3I_2 \longrightarrow CI_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + 3HI$$

La soude caustique neutralise l'acide iodhydrique:

$$3HI + 3KOH \longrightarrow 3KI + 3H_2O$$

L'excès de base dissocie l'iodal en iodoforme et formiate de potassium:

$$CI_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + KOH \longrightarrow CHI_3 + HCOOK$$

En additionnant les équations de toutes ces réactions, on obtient l'équation globale de formation de l'iodoforme:

$$2KOH + I_2 = KI + KIO + H_2O$$
$$C_2H_5OH + KIO = CH_3CHO + KI + H_2O$$
$$CH_3CHO + 3I_2 = CI_3CHO + 3HI$$
$$3HI + 3KOH = 3KI + 3H_2O$$
$$CI_3CHO + KOH = CHI_3 + HCOOK$$
$$\overline{C_2H_5OH + 6KOH + 4I_2 = CHI_3 + HCOOK + 5KI + 5H_2O}$$

La réaction est caractéristique non seulement de l'aldéhyde acétique mais aussi de tous les corps renfermant le groupement $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$, les *méthylcétones* par exemple. Tous ces corps forment de l'iodoforme dans ces conditions.

92. Acroléine (propénal ou aldéhyde acritique).

L'acroléine $CH_2=CH-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$ est le plus simple des aldéhydes insaturés.

Elle se prépare à partir du glycérol, par élimination de deux molécules d'eau à l'aide d'agents déshydratants. Comme l'hydrogène et l'hydroxyle proviennent des atomes de carbone voisins, cette réaction doit fournir un alcool dont l'hydroxyle se trouve sur un carbone porteur d'une double liaison:

$$H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{\boxed{OH}}{|}}{C}}-\underset{\underset{\boxed{OH}}{|}}{\overset{\overset{\boxed{H}}{|}}{C}}-\underset{\underset{\boxed{H}}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-OH \longrightarrow CH_2=C=CH-OH + 2H_2O$$

Mais un tel alcool est instable dès qu'il est formé, il s'isomérise en aldéhyde :

$$CH_2{=}C{=}C\langle{}^{OH}_{H} \rightarrow CH_2{=}CH{-}C\langle{}^{O}_{H}$$

L'acroléine est un liquide incolore, Eb. 52° ; elle a une odeur extrêmement âcre d'où son nom. La formation d'infimes quantités d'acroléine explique l'odeur forte des graisses et des huiles chauffées.

Industriellement l'acroléine s'obtient par oxydation directe du propylène en présence d'un catalyseur :

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2{=}CH\langle{}^{O}_{H} + H_2O$$

On l'utilise comme produit intermédiaire dans la préparation du glycérol ainsi que dans la fabrication de certaines résines synthétiques.

L'acroléine est chimiquement très active ce qui est dû à la présence simultanée dans sa molécule d'un groupe aldéhyde et d'une double liaison. Son activité se manifeste particulièrement dans les réactions d'addition portant soit sur le groupe aldéhyde, soit sur la liaison éthylénique, et parfois sur les deux simultanément. L'addition du brome donne, par exemple, l'aldéhyde dibromopropionique :

$$CH_2{=}CH{-}CHO + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CHBr{-}CHO$$

Le chlorure d'hydrogène se fixe à l'acroléine en formant du 3-chloropropanal, c'est-à-dire que le processus ne suit pas la règle de Markovnikov (p. 76). L'acroléine se polymérise très facilement en une masse solide amorphe : le *disacryle*.

En oxydant l'acroléine par l'oxyde d'argent, on obtient l'*acide acrylique* $CH_2{=}CH{-}COOH$.

Par oxydation de l'alcool allylique dans des conditions spéciales, on peut obtenir l'acroléine, et par oxydation de l'acroléine l'acide acrylique.

$$\underset{\text{alcool allylique}}{CH_2{=}CH{-}CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{acroléine}}{CH_2{=}CH{-}C\langle{}^{O}_{H}} \rightarrow \underset{\text{acide acrylique}}{CH_2{=}CH{-}COOH}$$

93. Citral (géraniol). Parmi les aldéhydes insaturés, citons le citral $C_{10}H_{16}O$, liquide huileux à odeur de citron, Eb. 228°. On le rencontre dans de nombreuses huiles essentielles, dans l'essence de citron par exemple. La nature aldéhydique du citral est prouvée par sa préparation (oxydation d'un alcool primaire $C_{10}H_{18}O$, le géraniol) et par son oxydation en *acide géraniolique* $C_{10}H_{16}O_2$. La struc-

ture du citral se traduit par la formule:

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

Notons que la molécule de citral est construite à partir des squelettes carbonés de deux molécules d'isopentane:

$$C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C-C \;\vdots\; C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C-C$$

On peut observer des structures analogues chez une série d'autres composés naturels : le caoutchouc, les terpènes, les caroténoïdes, etc.

Le citral joue un rôle important dans l'industrie des parfums et sert à la synthèse de l'*ionone*, corps à odeur de violette.

Il a acquis une grande importance ces dernières années en tant que hypotenseur.

94. Acétone (propanone ou diméthylcétone). La plus importante des cétones au point de vue industriel est l'acétone $CH_3-CO-CH_3$.

L'acétone se forme lors de la pyrogénation du bois, mais son extraction à partir des produits obtenus est difficile. On la prépare donc par décomposition de l'acétate de calcium provenant de la neutralisation de l'acide acétique par la chaux, acide lui-même obtenu par pyrogénation. A chaud, l'acétate de calcium se décompose en acétone et carbonate de calcium:

$$\begin{matrix} CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix} \\ \qquad\qquad Ca \\ CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO + CaCO_3$$

Jadis, c'était pratiquement le seul procédé de préparation de l'acétone. On peut maintenant l'obtenir directement à partir de l'acide acétique, dont on fait passer des vapeurs sur des catalyseurs chauffés (Al_2O_3, ThO_2).

Actuellement, l'acétone est produite essentiellement à partir des gaz de craquage du pétrole: on alcoyle le benzène par le propylène, et on oxyde le cumène ainsi formé pour obtenir de l'acétone et du phénol (p. 422). On prépare également l'acétone par déshydrogénation catalytique de l'alcool isopropylique provenant du propylène: on envoie des vapeurs d'alcool isopropylique sur du cuivre

métallique ou de l'oxyde de zinc :

$$\begin{matrix} CH_3 & & H \\ & C & \\ CH_3 & & OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 & \\ & C=O+H_2 \\ CH_3 & \end{matrix}$$

alcool isopropylique — acétone

On obtient l'acétone à partir de l'amidon, par fermentation acétobutylique provoquée par certaines levures. Lors de la fermentation, l'amidon se saccharifie en glucose qui se transforme ensuite en acétone, alcools éthylique et butylique, dégageant de grandes quantités de gaz carbonique et d'hydrogène :

$$\underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow CH_3COCH_3+C_2H_5OH+C_4H_9OH+CO_2+H_2$$

Il est impossible d'écrire l'équation précise de la réaction, car celle-ci est complexe et mal connue. Les produits liquides de la réaction se composent d'environ 60% d'acétone, 30% d'alcool éthylique et 10% d'alcool butylique ; les gaz dégagés renferment 60% de gaz carbonique et 40% d'hydrogène.

L'acétone est un liquide léger d'une odeur caractéristique, Eb. 56° ; elle constitue un excellent solvant de nombreux corps. Elle est miscible à l'eau en toutes proportions. Si on ajoute une solution de potasse à une solution aqueuse d'acétone, le liquide décante en deux couches : l'inférieure est une solution aqueuse de potasse contenant une faible quantité d'acétone, la supérieure est constituée essentiellement d'acétone. Ce procédé est appelé « relargage » de l'acétone.

L'acétone, comme l'aldéhyde acétique, renferme le groupe $CH_3-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-$ et forme de l'iodoforme sous l'action conjuguée de l'iode et d'un alcali :

$$CH_3COCH_3+3I_2=CI_3COCH_3+3HI$$
$$CI_3COCH_3+KOH=CHI_3+CH_3COOK$$
$$3HI+3KOH=3KI+3H_2O$$

$$CH_3COCH_3+3I_2+4KOH=CHI_3+CH_3COOK+3KI+3H_2O$$

L'acétone a des applications étendues et variées. On l'emploie pour la préparation de nombreux médicaments tels que chloroforme, iodoforme, sulfonal, comme dissolvant dans la production de vernis et de laques, de films cinématographiques incombustibles, de rayonne (*soie d'acétate*). On l'utilise pour dissoudre l'acétylène, comme

gélatinisant dans la production de poudres et comme matière première de la préparation industrielle d'une série de corps organiques.

Les dérivés chlorés et bromés de l'acétone sont de puissants lacrymogènes et ils furent utilisés comme toxiques pendant la guerre de 1914-1918.

La réaction de condensation de l'acétone avec les alcynes a acquis récemment une grande importance. Elle fut découverte par A. Favorski qui montra que les hydrocarbures acétyléniques pouvaient, en présence de poudre de potasse caustique, se condenser avec les aldéhydes et cétones, en formant des alcools acétyléniques. Ainsi, en présence de potasse caustique, l'acétylène et l'acétone forment du *diméthyléthynylcarbinol* *, dont l'hydrogénation électrolytique conduit au diméthylvinylcarbinol. En déshydratant ce dernier, on obtient l'*isoprène*:

$$(CH_3)_2C{=}O + HC{\equiv}CH \rightarrow (CH_3)_2C(OH){-}C{\equiv}CH \xrightarrow{2H}$$

diméthyléthynylcarbinol

$$\rightarrow (CH_3)_2C(OH){-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$$

diméthylvinylcarbinol — isoprène

Par polymérisation, l'isoprène fournit un caoutchouc synthétique (p. 100).

La condensation du vinylacétylène avec l'acétone en présence de potasse caustique produit le *diméthylvinyléthynylcarbinol*:

$$(CH_3)_2C{=}O + HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \rightarrow (CH_3)_2C(OH){-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

diméthylvinyléthynylcarbinol

I. Nazarov a mis au point un procédé de préparation, à partir de cet alcool, de résines vinylacétyléniques, qui sont largement utilisées comme compositions d'encollage (dites « colles carbinol »), pour différents matériaux (verre, minéraux, plastiques, métaux) et pour la production de vernis.

Lorsqu'on envoie les vapeurs d'acétone dans un tube chauffé à 500-600° et contenant de l'oxyde d'aluminium, ou sur un fil métallique incandescent, la molécule d'acétone se décompose en

* On appele éthynyle le radical $CH{\equiv}C{-}$.

méthane et *cétène*:

$$HCH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CO} \rightarrow CH_4+\underset{\text{cétène}}{CH_2=C=O}$$

Le cétène, gaz à odeur torte, bout à —41°; extrêmement actif. il est souvent utilisé en synthèse organique. Il réagit avec l'eau en formant de l'acide acétique:

$$CH_2=C=O+H-OH \rightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O$$

En fixant l'acide chlorhydrique, le cétène se transforme en *chlorure d'acétyle*:

$$CH_2=C=O+HCl \rightarrow CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=O$$

Le cétène se polymérise facilement en un dimère liquide (Eb. 127,4°), qui peut, par pyrolyse, redonner le monomère. Dans l'industrie, le cétène est utilisé pour la production de l'anhydride acétique:

$$CH_2=C=O+CH_3-COOH \rightarrow \begin{matrix} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C} \\ \quad\quad\quad\quad \rangle O \\ CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C} \end{matrix}$$

95. Dialdéhydes (diales) et dicétones (diones). Les dialdéhydes et les dicétones renferment deux groupes carbonyles. Citons le glyoxal et le diacétyle.

Le *glyoxal* (éthanedial) CHO—CHO est le plus simple des dialdéhydes. On l'obtient en oxydant avec précaution l'alcool éthylique par l'acide nitrique dilué. Le glyoxal se présente sous forme de beaux cristaux jaunes, qui fondent à +15° donnant un liquide jaune (Eb. 51°). Les vapeurs de glyoxal sont de couleur vert émeraude. Le glyoxal monomoléculaire donne très facilement des polymères solides incolores; c'est le plus simple des corps organiques colorés, composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène seulement. En général, les composés qui renferment deux groupes carbonyles voisins, ont un système de doubles liaisons conjuguées et sont de couleur jaune.

Le *diacétyle* (butanedione) $CH_3—CO—CO—CH_3$ est la plus simple des dicétones. On peut le considérer comme le dérivé diméthylique du glyoxal. C'est un liquide jaune, d'odeur forte, Eb. 88°. En réagissant avec l'hydroxylamine, il forme une dioxime, la diméthylglyoxime (F. 240°).

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 2HNOH \rightarrow CH_3-\underset{\underset{HON}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_3 + 2H_2O$$

L'*acétylacétone* $CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$, ou β-dicétone, s'obtient par la réaction de Claisen, qui consiste à condenser l'acétate d'éthyle avec de l'acétone en présence d'alcoolate de sodium:

$$CH_3-COOC_2H_5 + CH_3-COCH_3 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + C_2H_5OH$$

La réaction de Claisen fera l'objet d'un examen plus détaillé (p. 285).

L'acétylacétone est un liquide d'odeur caractéristique qui bout à 137°. Bouillie avec de l'eau, l'acétylacétone se décompose en acide acétique et en acétone:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COCH_3 + H-OH \rightarrow CH_3COOH + CH_3COCH_3$$

Comme nous l'avons déjà dit (p. 186), le groupement carbonyle rend réactif l'hydrogène en α. Cette action du carbonyle s'exerce sur la quasi-totalité des composés carbonylés:

$$-C(=O)-O-\boxed{H}$$

acides carboniques

$$H-C(=O)-\overset{|}{\underset{/}{C}}-\boxed{H}$$

aldéhydes

$$R-C(=O)-\overset{|}{\underset{/}{C}}-\boxed{H}$$

cétones

$$C_2H_5-O-C(=O)-\overset{|}{\underset{/}{C}}-\boxed{H}$$

esters

$$(R-C(=O))_2C-\boxed{H}$$

β-dicétones

$$C_2H_5-O-C(=O)-C(-C(=O)R)-\boxed{H}$$

cétoéthers

$$R-C(=O)-C(-C\equiv N)-\boxed{H}$$

cétonitriles

Comme les β-dicétones possèdent 2 groupements carbonyles, les hydrogènes en α voisinant avec deux carbonyles deviennent encore plus mobiles. Une solution d'acétylacétone se trouve en équilibre:

$$\underset{\text{forme cétonique}}{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3} \rightleftarrows \underset{\text{forme énolique}}{CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3}$$

Les composés hydroxylés liés à un carbone éthylénique sont les *énols*. Toute structure chimique de ce genre présente une série de particularités.

Des méthodes physico-chimiques ont montré que pour l'acétylacétone, l'équilibre se déplace vers la forme énolique (la solution contient 23,6% de dicétone et 76,4% d'énol).

96. Complexes chélatés. L'acétylacétone forme avec le cuivre, le nickel, le béryllium, l'aluminium, le chrome, le fer, etc., des composés de la structure ci-après:

$$\begin{array}{ccccc} H_3C\diagdown & & & & \diagup CH_3 \\ & C=O\searrow & & \swarrow O-C & \\ HC & & Me & & CH \\ & C-O\diagup & & \diagdown O=C & \\ H_3C\diagup & & & & \diagdown CH_3 \end{array}$$

En l'occurrence, la forme énolique d'acétylacétone réagit avec les sels des métaux ou leurs hydroxydes de façon que le métal se trouve attaché par une liaison covalente au reste de l'hydroxyle et par une liaison de coordinence à l'oxygène du carbonyle.

Il se forme ainsi des composés cycliques comportant au moins un cation métal dans le cycle. Pareils composés sont dits *chélatés* (du mot grec *khêlê*, pince) ou complexes internes. Ils se différencient nettement des sels typiques à liaison ionique entre le cation métallique et l'anion (p. 346).

Les composés chélatés possèdent les propriétés suivantes:

1) Ils sont aisément solubles dans les solvants organiques (en donnant une coloration caractéristique), mais sont insolubles dans l'eau.

2) Ils se dissocient très faiblement, autrement dit ce sont des non-électrolytes.

3) Quantité d'entre eux se prêtent à sublimation et à distillation sans se décomposer.

4) Ils sont souvent d'une couleur vive, ce qui les différencie des sels des métaux correspondants.

Toutes ces propriétés sont caractéristiques du complexe chélaté du nickel et de la diméthylglyoxime :

```
                O···H—O
                ↑      \
H3C—  C ═══ N           N ═══ C —CH3
      |       \       ↙       |
      |         Ni            |
      |       ↗       \       |
H3C— C ═══ N           N ═══ C —CH3
            \          ↓
             O—H···O
```

La présence de quatre cycles à cinq chaînons rend ce composé stable. La réaction de la diméthylglyoxime avec les sels de nickel fut découverte dès 1906 par L. Tchougaïev ; on y a souvent recours pour le dosage qualitatif et quantitatif du nickel (en présence de cobalt) et d'une série d'autres métaux.

Les complexes chélatés sont largement employés comme réactifs en chimie analytique ainsi que pour l'obtention de métaux d'une pureté extrême.

ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DÉRIVÉS

MONOACIDES SATURÉS (ACIDES GRAS, ALCANOÏQUES) $C_nH_{2n+1}COOH$

97. Structure et préparation des acides carboxyliques. *Les molécules des acides carboxyliques renferment le groupe* $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ *ou* —COOH, *dit carboxyle.* Citons:

$$H-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \qquad CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \qquad C_2H_5-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

acide formique — acide acétique — acide propionique

$$C_3H_7-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \qquad C_4H_9-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

acide butyrique — acide valérique

La formule de structure et le nom même de « carb-oxyle » indiquent que ce groupe se compose du groupe carbonyle $>C=O$ et du groupe hydroxyle —OH. Cependant le caractère d'aldéhyde ou de cétone, propre au groupe $>C=O$, ne se manifeste nullement chez le carboxyle. Les atomes d'oxygène du carboxyle sont absolument identiques ce qui est prouvé par l'étude des propriétés physiques des acides carboxyliques, et de leurs spectres de rayons X.

Selon le nombre de groupes carboxyles que renferme leur molécule, on dit que l'acide acétique $CH_3—COOH$ est un monoacide, l'acide oxalique HOOC—COOH un diacide, etc.

La composition des monoacides saturés s'exprime par la formule $C_nH_{2n+1} - COOH$; ils constituent une série homologue type.

Il existe différents procédés de préparation des acides carboxyliques:

1. Hydrolyse des nitriles. Lorsqu'on traite l'iodure de méthyle par du cyanure de potassium, il se forme du cyanure de méthyle (liquide bouillant à 81,5°).

$$CH_3-\boxed{I+K}C\equiv N \rightarrow CH_3-C\equiv N+KI$$

Chauffé en présence d'acides minéraux dilués, ce cyanure de méthyle fixe l'eau et se dissocie en ammoniac et acide acétique :

$$CH_3-C\equiv \boxed{N+H_2 \atop H} {O \atop -OH} \rightarrow CH_3-C{\nearrow O \atop \searrow OH}+NH_3$$

Si on chauffe le cyanure de méthyle en présence d'alcalis, il se dégage de l'ammoniac et on obtient l'acétate de sodium.

On peut préparer ainsi d'autres acides :

$$\underset{\text{acide cyanhydrique}}{H-CN} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{acide formique}}{HCOOH} + NH_3$$

$$\underset{\text{cyanure de propyle}}{C_3H_7-C\equiv N}+2H_2O \rightarrow \underset{\text{acide butyrique}}{C_3H_7-COOH}+NH_3$$

Comme le montre la première réaction, l'acide formique peut être obtenu à partir de l'acide cyanhydrique.

Les cyanures d'alcoyle se transforment par hydrolyse en acides à même chaîne carbonée, c'est pourquoi on les appelle *nitriles d'acides* : cyanure de méthyle ou nitrile acétique, cyanure d'éthyle ou nitrile propionique. Cette réaction peut servir à confirmer la structure des acides.

2. Action du gaz carbonique sur les organomagnésiens. Elle donne un produit d'addition :

$$CH_3-Mg-Br+CO_2 \rightarrow CH_3-C{\nearrow O \atop \searrow OMgBr}$$

que l'on peut considérer comme un sel mixte des acides acétique et bromhydrique. Ce sel, traité par un acide minéral, libère l'acide acétique :

$$2CH_3-C{\nearrow O \atop \searrow OMgBr}+2HCl \rightarrow 2CH_3-C{\nearrow O \atop \searrow OH}+MgBr_2+MgCl_2$$

3. Préparation des acides à l'aide des esters malonique et acétylacétique (pp. 256 et 288).

4. Oxydation de composés organiques. Les monoacides saturés sont les produits d'oxydation de nombreux corps organiques. On observe souvent une dissociation des molécules, et les acides obtenus ont une chaîne carbonée plus courte que le composé initial. Par exemple, par oxydation de l'éthylbutylcétone :

$$CH_3-CH_2-\vert-CO-\vert-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

on peut obtenir:

l'acide acétique	CH_3-COOH
l'acide propionique	CH_3-CH_2-COOH
l'acide butyrique normal	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$
l'acide valérique normal	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$

L'oxydation des alcools primaires (p. 135) et des aldéhydes (p. 183) donne des acides à même chaîne carbonée.

De nombreux acides peuvent également être préparés à partir de substances naturelles, végétales ou animales.

98. Isomérie et nomenclature des monoacides saturés. Les monoacides carboxyliques saturés, de formule générale $C_nH_{2n+1}-COOH$, sont souvent appelés *acides gras*, car les premiers termes de la série furent préparés à partir de graisses.

L'acide formique $H-COOH$ peut être considéré comme composé d'un hydrogène et d'un carboxyle. L'acide acétique CH_3-COOH est un dérivé carboxylique du méthane CH_4; l'acide propionique C_2H_5-COOH est un dérivé carboxylique de l'éthane C_2H_6. Comme dans les molécules de méthane et d'éthane, tous les hydrogènes sont équivalents, on ne peut distinguer lequel a été remplacé par un carboxyle; c'est pourquoi les acides acétique et propionique n'ont pas d'isomères. Le quatrième terme de la série, l'acide butyrique, a deux isomères:

$$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$$

acide butyrique normal

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ \quad CH-COOH \\ CH_3\diagup \end{matrix}$$

acide isobutyrique

Pour l'acide valérique, quatre isomères sont possibles et effectivement connus. Deux d'entre eux peuvent être considérés comme dérivés du butane normal, et les deux autres dérivés de l'isobutane:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

butane normal

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$$

acide valérique normal

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ \quad CH-COOH \\ CH_3-CH_2\diagup \end{matrix}$$

acide méthyléthylacétique

$$\begin{matrix} CH_3-CH-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

isobutane

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ \quad CH-CH_2-COOH \\ CH_3\diagup \end{matrix}$$

acide isovalérique

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ CH_3-C-COOH \\ CH_3\diagup \end{matrix}$$

acide triméthylacétique

Si on peut considérer les alcools comme des hydrocarbures dans lesquels un hydrogène a été remplacé par un hydroxyle, les acides seront des hydrocarbures dans lesquels un hydrogène a été remplacé par un carboxyle. En substituant un carboxyle à l'hydrogène, nous introduisons dans la molécule un nouveau carbone, donc le nombre d'acides carboxyliques isomères à *n* atomes de carbone est égal au nombre d'alcools isomères à (*n*—1) atomes de carbone.

Dans la nomenclature de Genève, les noms des acides viennent du nom des hydrocarbures à même chaîne carbonée par adjonction de la terminaison *oïque*. L'acide formique H—COOH s'appelle donc *méthanoïque*, l'acide acétique CH_3—COOH *éthanoïque*, etc.

Ainsi la nomenclature de Genève considère les acides comme des dérivés d'hydrocarbures dont un chaînon serait remplacé par un carboxyle :

$$CH_3-CH_2-CH_3$$
propane

$$CH_3-CH_2-COOH$$
propanoïque

$$CH_3-CH_2-\underset{}{\overset{\displaystyle CH_3\atop|}{CH}}-COOH$$
2-méthylbutanoïque

Pour constituer une nomenclature rationnelle pour les chaînes ramifiées, on considère souvent les acides comme des dérivés de l'acide acétique CH_3COOH dans lequel un hydrogène du groupe méthyle serait remplacé par différents radicaux : acides méthyléthylacétique, triméthylacétique, etc.

Cependant, dans la plupart des cas, on utilise des noms traditionnels qui évoquent généralement la matière dont on a extrait l'acide : acide formique, acide acétique, acide butyrique (tiré pour la première fois du beurre), acide valérique (des racines de valériane), acide laurique (des fruits du laurier), etc.

99. Propriétes physiques des monoacides saturés. Les quatre premiers termes sont des liquides à faible viscosité, miscibles à l'eau en toutes proportions. Ceux dont la molécule renferme de quatre à neuf atomes de carbone (ainsi que l'acide isobutyrique) sont huileux ; leur solubilité dans l'eau est faible.

Les acides supérieurs sont des solides, pratiquement insolubles dans l'eau, qui se décomposent par distillation sous pression ordinaire.

Les acides formique, acétique et propionique ont une odeur âcre ; les termes moyens de la série ont une odeur désagréable, les termes supérieurs sont inodores. Les principales propriétés physiques des monoacides saturés sont données au *Tableau 9*.

Ce tableau montre que lorsque le poids moléculaire des acides augmente, leur point de fusion s'élève et leur densité relative dimi-

Tableau 9

Propriétés physiques des acides gras

Nom	Formule	Fus. °C	Eb. °C	Densité relative d_4^{20}
Acide formique	$HCOOH$	+8,25	100,5	1,2322
» acétique	CH_3COOH	—16,6	118,5	1,049
» propionique . . .	CH_3CH_2COOH	—20,7	141,1	0,9916
» butyrique	$CH_3CH_2CH_2COOH$	—3,11	163	0,959
» isobutyrique . .	$(CH_3)_2CHCOOH$	—47	154,4	0,949
» valérique	$CH_3(CH_2)_3COOH$	—34,5	186	0,9387
» caproïque	$CH_3(CH_2)_4COOH$	—1,5	205,3	0,922
» œnanthylique . .	$CH_3(CH_2)_5COOH$	—10,5	223	0,9184
» caprylique	$CH_3(CH_2)_6COOH$	+16,2	237,5	0,910
» pélargonique . . .	$CH_3(CH_2)_7COOH$	+12,5	253	0,9057
» caprique	$CH_3(CH_2)_8COOH$	+31,5	268,4	0,8858 (à 40°)
» undécanoïque . . .	$CH_3(CH_2)_9COOH$	+30,5	280	0,8907 (à 30°)
» laurique	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	+44,3	225 (sous 100 mm)	0,8740 (à 42°)
» tridécanoïque . .	$CH_3(CH_2)_{11}COOH$	+42,0	236 (sous 100 mm)	—
» myristique . . .	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	+53,7	250,5 (sous 100 mm)	0,8533 (à 70°)
» pentadécanoïque...	$CH_3(CH_2)_{13}COOH$	+52,1	257 (sous 100 mm)	—
» palmitique	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	+62,6	271,5 (sous 100 mm)	0,849 (à 70°)
» margarique * . .	$CH_3(CH_2)_{15}COOH$	+60,8	277 (sous 100 mm)	0,848 (à 70°)
» stéarique	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	+69,4	287 (sous 100 mm)	0,848 (à 70°)

* L'acide margarique n'a pas été découvert dans des produits naturels et n'a pas de rapport direct avec la margarine. Il a été synthétisé par N. Démianov et S. Kotcherguine.

nue. Les points d'ébullition des monoacides croissent régulièrement en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée. On observe pour les points de fusion un phénomène intéressant: le point de

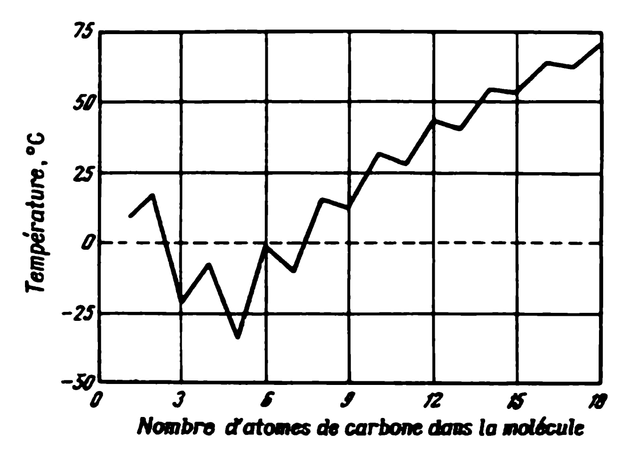


Fig. 34. Points de fusion des acides gras à structure normale

fusion d'un acide à nombre pair de carbones est supérieur au point de fusion des deux acides voisins à nombre impair de carbones (fig. 34).

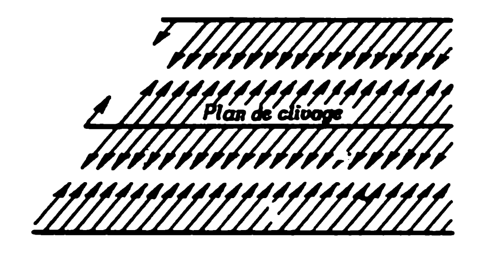


Fig. 35. Position des chaînes carbonées dans un cristal d'acide laurique

La détermination du poids moléculaire des acides montre qu'à l'état liquide, ils sont partiellement dimérisés. La tension de vapeur de l'acide açétique à basse température est comprise entre 30 et 60, c'est-à-dire que ces vapeurs constituent un mélange de molécules simples et doubles. Lorsque la température s'élève, la tension de vapeur diminue, mais elle ne descend à 30 qu'au delà de 250°. Le phénomène d'association des molécules est donc plus fortement accusé chez les acides que chez les alcools (p. 130).

Les cristaux d'acides stéarique, laurique et d'autres acides à poids moléculaire élevé furent étudiés par Bragg à l'aide des rayonsX. Ses recherches montrèrent que dans ces cristaux, les molécules étaient disposées par séries, légèrement en biais par rapport au plan de clivage, plan suivant lequel le cristal se scinde (fig. 35). Ces séries de molécules forment des couches doubles à l'intérieur desquelles les molécules de deux séries sont orientées les unes vers les autres leurs groupes carboxyles faisant face, et solidement liées par les forces de valences secondaires. Les molécules des différentes couches sont jointes le long du plan de clivage par les groupes méthyles, entre lesquels les liaisons sont instables. Ainsi s'explique le caractère lubrifiant des cristaux d'acides gras et de graisses.

100. Propriétés chimiques des monoacides saturés. 1. Les acides carboxyliques ont une réaction acide (décelée par les indicateurs) et forment des sels avec les alcalis et les métaux alcalins:

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$
$$2HCOOH + Mg = (HCOO)_2Mg + H_2$$

Le groupe hydroxyle existe chez les alcools comme chez les acides. Mais les alcools n'ont pas de propriétés acides, tandis que chez les acides, l'hydrogène hydroxylique a toutes les propriétés d'un atome d'hydrogène acide.

Le renforcement des propriétés acides de l'hydroxyle chez les acides s'explique par l'influence de l'oxygène du groupe carbonyle au carbone duquel est directement lié l'hydroxyle.

Les acides carboxyliques, dans la plupart des cas, ne se dissocient que légèrement en solution aqueuse et sont des acides faibles, très différents des acides chlorhydrique, nitrique ou sulfurique par exemple. Ainsi, lorsqu'on dissout une mole d'acide formique dans 16 litres d'eau, le taux de dissociation est de 0,06; il est de 0,0167 pour l'acide acétique, tandis que l'acide chlorhydrique, pour une même dilution, est presque entièrement dissocié.

Tableau 10

Constantes de dissociation électrolytique des acides gras

Acide	Constante de dissociation	Acide	Constante de dissociation
Formique	$21,4 \cdot 10^{-6}$	Butyrique	$15,2 \cdot 10^{-6}$
Acétique	$17,6 \cdot 10^{-6}$	Valérique	$15 \cdot 10^{-6}$
Propionique	$13,4 \cdot 10^{-6}$	Caproïque	$13,8 \cdot 10^{-6}$

2. La fusion alcaline des sels de métaux alcalins des acides gras provoque la dissociation de la chaîne carbonée et la formation d'un hydrocarbure à partir du radical de l'acide:

$$CH_3-\boxed{COONa+NaO}H \longrightarrow CH_4+Na_2CO_3$$

3. La pyrogénation des sels de calcium et de baryum des acides gras (sauf ceux de l'acide formique) est un procédé de préparation des cétones qu'on obtient ainsi à deux radicaux identiques.

Lors de la décomposition de l'acétate de calcium, on obtient la *diméthylcétone*, et dans le cas du propionate de calcium, la *diéthylcétone*:

$$\underset{\text{acétate de calcium}}{\begin{matrix}CH_3-CO-O\diagdown \\ \quad Ca \\ CH_3-CO-O\diagup\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{diméthylcétone (acétone)}}{\begin{matrix}CH_3\diagdown \\ \quad CO \\ CH_3\diagup\end{matrix}}+CaCO_3$$

$$\underset{\text{propionate de calcium}}{\begin{matrix}C_2H_5-CO-O\diagdown \\ \quad Ca \\ C_2H_5-CO-O\diagup\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{diéthylcétone}}{\begin{matrix}C_2H_5\diagdown \\ \quad C=O \\ C_2H_5\diagup\end{matrix}}+CaCO_3$$

Si on mélange des sels de deux acides différents, on observe également la formation de cétones à deux radicaux différents (mixtes).

Ainsi, lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur un mélange d'acétate de calcium et de propionate de calcium, on obtient, outre la diméthylcétone $CH_3CO\ CH_3$ et la diéthylcétone $C_2H_5COC_2H_5$, la *méthyléthylcétone*:

$$\underset{\text{acétate de calcium}}{\begin{matrix}CH_3-CO-O\diagdown \\ \quad Ca \\ CH_3-CO-O\diagup\end{matrix}} + \underset{\text{propionate de calcium}}{\begin{matrix}\diagup O-CO-C_2H_5 \\ Ca \quad \\ \diagdown O-CO-C_2H_5\end{matrix}} \longrightarrow 2\ \underset{\text{méthyléthylcétone}}{\begin{matrix}CH_3\diagdown \\ \quad C=O \\ C_2H_5\diagup\end{matrix}}+2CaCO_3$$

Lorsque le mélange de sels comprend un formiate, on obtient un aldéhyde:

$$\begin{matrix}R-CO- \\ \\ R-CO-\end{matrix}\boxed{\begin{matrix}O\diagdown \quad \diagup O-CO \\ Ca+Ca \\ O\diagup \quad \diagdown O-CO\end{matrix}}\begin{matrix}-H \\ \\ -H\end{matrix} \longrightarrow 2R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \\ \diagdown H\end{matrix} +2CaCO_3$$

Pour préparer les cétones autrement que par pyrogénation des sels, on peut faire passer des vapeurs d'acides sur des catalyseurs chauffés (oxyde de thorium, carbonate de calcium, etc.); pour obtenir des aldéhydes, on prend comme catalyseurs du protoxyde de

manganèse et de l'oxyde de titane. On suppose qu'il se forme d'abord des sels d'acides organiques comme produits intermédiaires, qui se décomposent ensuite en redonnant le catalyseur initial. Ainsi, lorsqu'on envoie des vapeurs d'acides gras sur du carbonate de calcium, il se forme un sel de calcium de l'acide carboxylique, de l'eau et du gaz carbonique. Le sel calcique se décompose en donnant une cétone et du carbonate de calcium; ce dernier en présence de l'acide régénère un sel de calcium, de l'eau, du gaz carbonique, etc.:

$$2CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + H_2O + CO_2$$

4. Les hydrogènes du radical hydrocarbure des acides ont des propriétés chimiques semblables à celles des hydrogènes des paraffines. Cependant l'hydrogène de l'atome de carbone directement lié au carboxyle se distingue par sa réactivité supérieure qui se manifeste très nettement lors de la chloration et de la bromation des acides gras. Sous l'action du chlore ou du brome, en présence de porteurs d'halogènes (PCl_3, I_2, etc.) les hydrogènes α des acides gras ou de leurs chlorures sont déplacés:

$$CH_3CH_2CH_2COOH + Br_2 \longrightarrow CH_3CH_2CHBrCOOH + HBr$$

Le carboxyle, comme le carbonyle, accroît la réactivité des hydrogènes α, ce qui fut observé pour la première fois par V. Markovnikov.

5. Les acides gras sont naturellement stables vis-à-vis des oxydants. Seuls l'acide formique et les acides comportant un carbone tertiaire s'oxydent facilement et donnent ainsi des acides-alcools, c'est-à-dire des corps qui ont à la fois fonctions acide et alcool:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\overset{\alpha}{C}H-COOH + O \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-COOH$$

acide isobutyrique — acide α-hydroxyisobutyrique

Dans l'organisme, les acides gras peuvent s'oxyder, l'oxygène s'orientant vers la position β, c'est-à-dire vers l'atome de carbone séparé du carboxyle par un autre atome de carbone. Ainsi, chez les diabétiques, l'acide butyrique se transforme en acide β-alcool:

$$CH_3-\overset{\beta}{C}H_2-CH_2COOH + {}^1/_2O \longrightarrow CH_3-CH(OH)-CH_2-COOH$$

acide butyrique — acide β-hydroxybutyrique

L'oxydation de l'acide butyrique a pu être réalisée en laboratoire, par une solution à 3% d'eau oxygénée. L'acide butyrique se transforme alors en acide β-hydroxybutyrique (renfermant un groupe alcool secondaire); par oxydation plus poussée, on obtient l'acide acétylacétique:

$$CH_3-CH(OH)-CH_2-COOH + O \longrightarrow CH_3-CO-CH_2-COOH + H_2O$$

6. L'action des halogénures de phosphore sur les acides provoque la formation de chlorures d'acides (p. 245) :

$$3CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3CO{-}Cl + H_3PO_3$$

chlorure d'acétyle

7. Avec les alcools, les acides forment des esters (p. 233) :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3CO{-}O{-}C_2H_5 + H_2O$$

ester acétylacétique (acétate d'éthyle)

8. A chaud, les sels d'ammonium d'acides carboxyliques se déshydratent en amides (p. 248) :

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3CO{-}NH_2 + H_2O$$

acétamide

101. Acide formique (méthanoïque). L'acide formique H—COOH est un produit de sécrétion glandulaire de certains types de fourmis, la fourmi rouge des forêts *Formicaufa* par exemple. Les sels de l'acide formique sont appelés *formiates*.

Autrefois, on obtenait directement l'acide formique des fourmis que l'on soumettait à la vapeur d'eau. Maintenant, on le prépare par action de l'oxyde de carbone sur la soude caustique à température élevée et sous forte pression, obtenant ainsi le formiate de sodium :

$$CO + NaOH \longrightarrow H{-}COONa$$

L'acide formique est un liquide incolore, d'odeur piquante et de saveur brûlante. Comme sa formule de structure $\left(H{-}C \begin{smallmatrix} {/\!\!/}O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} \right)$ l'indique, il diffère des autres acides car son carbonyle est lié à un hydrogène, c'est-à-dire qu'il renferme un groupe aldéhyde $H{-}C \begin{smallmatrix} {/\!\!/}O \\ \diagdown \end{smallmatrix}$. L'acide formique possède ainsi des propriétés chimiques différentes de celles des autres acides.

1. L'acide formique, comme les aldéhydes et à la différence des autres acides carboxyliques, est facilement oxydé ($KMnO_4$, CrO_3, etc.), donnant du gaz carbonique et de l'eau :

$$H{-}C \begin{smallmatrix} {/\!\!/}O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} + O \longrightarrow \boxed{H}{-}O{-}C \begin{smallmatrix} {/\!\!/}O \\ \diagdown \boxed{OH} \end{smallmatrix} \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

En chauffant une solution de chlorure mercurique additionnée d'acide formique, on réduit d'abord le sublimé en calomel puis

en mercure métallique :

$$HCOOH + 2HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2HCl + CO_2$$
$$HCOOH + Hg_2Cl_2 \longrightarrow 2Hg + 2HCl + CO_2$$

En chauffant le formiate de mercure, on réduit le mercure en métal libre, et la moitié du carbone est oxydée en gaz carbonique :

$$(HCOO)_2Hg \longrightarrow Hg + HCOOH + CO_2$$

2. Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, l'acide formique se décompose en oxyde de carbone et en eau :

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

3. L'acide formique est un acide assez fort ; en solution aqueuse, il est notablement dissocié (*Tableau 10*, p. 210).

Dans l'industrie, l'acide formique sert à préparer l'acide oxalique.

102. Acide acétique (éthanoïque). L'acide acétique $CH_3—COOH$ est très répandu dans la nature ; on le trouve à l'état libre dans certaines excrétions de l'organisme humain, l'urine et la sueur. De nombreuses plantes contiennent des esters d'acide acétique.

Récemment encore, il existait deux procédés de préparation de l'acide acetique : pyrogénation de la lignine et oxydation bactérienne de liquides alcooliques (« fermentation acétique »). Dans le premier, la matière première est la cellulose de la lignine, dans le second l'alcool éthylique.

Lors de la pyrogénation de la lignine, l'acide acétique se rassemble dans le jus pyroligneux. Pour le séparer de l'alcool méthylique et de l'acétone, on neutralise l'ensemble par de la chaux, l'acétate de calcium obtenu, dit « poudre acétique », étant décomposé par l'acide chlorhydrique ou sulfurique :

$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$$
$$(CH_3COO)_2Ca + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3COOH + CaSO_4$$

Dans certaines usines, on extrait l'acide acétique du jus pyroligneux à l'aide de solvants (éther éthylique, acétate d'éthyle, etc.). Après entraînement du solvant, celui-ci est utilisé à nouveau.

La fermentation acétique des liquides alcooliques est une oxydation de l'alcool éthylique par l'oxygène de l'air en acide acétique, provoquée par des microorganismes spéciaux, *Mycoderma aceti*, qui se multiplient à la surface de l'alcool :

$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Comme les bactéries ont besoin des substances azotées et phosphorées, la fermentation acétique peut s'effectuer dans du jus de raisin, du vin ou de la bière, mais non dans des solutions aqueuses d'alcool pur, dépourvues de composés azotés et phosphorés.

Le principal procédé industriel de préparation de l'acide acétique consiste à oxyder l'acétaldéhyde par l'oxygène de l'air en présence de catalyseurs manganésiens :

$$2CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + O_2 \longrightarrow 2CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

L'acétaldéhyde s'obtient à partir de l'éthylène ou de l'acétylène (p. 88), ce dernier procédé étant progressivement supplanté par le premier.

Maintenant l'acide acétique est préparé industriellement par oxydation d'hydrocarbures : butane, pentane ou héxanes (N. Emmanuel, etc.).

L'acide acétique, à l'état anhydre, est un corps cristallisé, qui fond à 16,5°. Ses cristaux rappellent ceux de la glace, et l'acide acétique à 100% est dit *acide acétique glacial*. L'acide acétique cristallisé fut préparé pour la première fois par T. Lovitz.

L'essence acétique que l'on trouve dans le commerce renferme 70 à 80% d'acide acétique ; le vinaigre de table est une solution à 3-5% d'acide acétique.

L'acide acétique, comme la plupart des acides carboxyliques, est un acide faible ce qui implique qu'un grand nombre de ses sels s'hydrolysent facilement, c'est-à-dire sont décomposés par action de l'eau. L'hydrolyse provoque la formation d'un hydroxyde de métal et d'acétates basiques :

$$(CH_3COO)_3Fe + H_2O \longrightarrow (CH_3COO)_2Fe(OH) + CH_3COOH$$
$$(CH_3COO)_3Fe + 2H_2O \longrightarrow (CH_3COO)Fe(OH_2) + 2CH_3COOH$$
$$(CH_3COO)_3Fe + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3CH_3COOH$$

L'acide acétique ainsi que ses sels (*acétates*) ont des applications multiples.

L'acide est utilisé comme condiment alimentaire et pour la conservation de viandes et de poissons. On en tire l'anhydride acétique (p. 248) qui sert à fabriquer de la rayonne (soie d'acétate) ; l'acide monochloracétique $CH_2Cl—COOH$ (obtenu par chloration de l'acide acétique) est employé en quantités massives pour la production d'herbicides. L'acide acétique sert en outre à la synthèse de nombreux parfums et solvants ; on l'utilise dans l'industrie des cuirs, l'industrie textile et dans d'autres domaines.

Les plus intéressants acétates sont les sels de fer, d'aluminium et de chrome utilisés comme mordants pour la teinture des tissus. L'acétate de plomb $(CH_3COO)_2Pb \cdot H_2O$, dit *sucre de plomb* est employé pour la production de céruse ; il est très toxique.

L'acétate basique de plomb $(CH_3COO)_2Pb \cdot Pb(OH)_2$, ou *vinaigre de plomb*, est utilisé en médecine (collyre).

L'acétate basique de cuivre, appelé *vert-de-gris*, est employé comme colorant vert.

L'acéto-arsénite de cuivre (*vert de Schweinfurt*), très toxique, est utilisé comme insecticide.

On tire l'acétone de l'acétate de calcium (p. 197).

103. Acide propionique (propanoïque). L'acide propionique peut être obtenu par oxydation de l'alcool *n*-propylique ou par action du cyanure de potassium sur l'iodure d'éthyle, suivie de saponification du cyanure d'éthyle obtenu:

$$CH_3CH_2I + KCN \rightarrow CH_3CH_2CN + KI$$
$$CH_3CH_2CN + 2H_2O \rightarrow CH_3CH_2COOH + NH_3$$

Le nom d'acide propionique provient des termes grecs *prôtos*, premier, et *piôn*, gras; c'est en effet le premier acide de la série homologue qui donne un sel de calcium gras au toucher.

104. Acide butyrique. D'après la théorie de la structure on connaît deux isomères possibles de l'acide butyrique: l'acide butyrique normal (*butanoïque*) et l'acide isobutyrique (*méthylpropanoïque*). La structure du premier découle de sa préparation à partir de l'iodure de propyle; celle du second, de sa préparation à partir de l'iodure d'isopropyle:

$$\underset{\text{iodure de propyle}}{CH_3CH_2CH_2I} \xrightarrow{KCN} CH_3CH_2CH_2CN \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{acide butyrique normal}}{CH_3CH_2CH_2COOH}$$

$$\underset{\text{iodure d'isopropyle}}{(CH_3)_2CHI} \xrightarrow{KCN} (CH_3)_2CHCN \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{acide isobutyrique}}{(CH_3)_2CHCOOH}$$

Le sel de calcium de l'acide butanoïque, à l'inverse de celui de l'acide méthylpropanoïque, est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude.

L'isomérie de ces acides fut découverte en 1865 par V. Markovnikov qui observa que l'acide obtenu lors de l'oxydation de l'alcool butylique qui bout à 108°, n'était pas identique à l'acide butyrique ordinaire. Il prépara cet acide différent à partir de l'iodure d'isopropyle établissant ainsi sa structure et celle de l'alcool dont il provenait par oxydation.

L'acide butyrique normal fut isolé en 1814 par Chevreul à partir du beurre qui le contient sous forme d'ester glycérique. De nos jours, on l'obtient par fermentation butyrique du glucose sous l'action de certaines bactéries, le *Bacillus butyricus* par exemple. Il a une odeur désagréable de beurre rance. On l'utilise notamment pour la production de certains parfums

105. Acides palmitique et stéarique. L'acide palmitique $C_{15}H_{31}COOH$, de formule développée $CH_3—(CH_2)_{14}—COOH$, et l'acide stéarique $C_{17}H_{35}COOH$, de formule développée $CH_3—(CH_2)_{16}—COOH$, se rencontrent dans la nature, comme des acides insaturés (oléique, etc.), sous forme d'esters glycériques (glycérides), qui sont les constituants essentiels des graisses animales et végétales. Le mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique est nommé *stéarine*.

Les sels d'acides organiques macromoléculaires sont appelés *savons*. Les savons classiques sont constitués d'un mélange de sels de sodium des acides palmitique, stéarique et oléique.

Le savon de potassium, qui est mou, porte le nom de *savon liquide*. Le savon de potassium, coloré en vert (le savon provenant d'huile de chènevis a une couleur verte naturelle), est utilisé en médecine comme antiseptique sous le nom de *savon vert*.

Les sels de calcium des acides nommés plus haut sont insolubles dans l'eau. C'est pourquoi, dans l'eau dure (riche en sels de calcium) le savon forme des flocons de sels insolubles :

$$2C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca + 2NaCl$$

Dans l'eau, le savon est partiellement hydrolysé :

$$C_{17}H_{35}COONa + H_2O \longrightarrow C_{17}H_{35}COOH + NaOH$$

ce qui est démontré par l'apparition d'une coloration rouge framboise lorsqu'on dilue par l'eau une solution alcoolique de savon renfermant quelques gouttes de phénolphtaléine.

106. Savons et détersifs. Le savon ordinaire est obtenu par saponification des graisses, glycérides d'acides gras supérieurs (de C_{16} à C_{18}). On chauffe le suif de bœuf en présence d'une solution de soude caustique. Lorsque l'hydrolyse, c'est-à-dire la dissociation des acides gras en glycérol libre et en sels de sodium, est terminée, on ajoute au mélange du chlorure de sodium qui provoque le « relargage » de ces sels, et il se forme deux couches. Pour fabriquer du savon grenu, on sépare la couche de sels sodiques de « lessive de savon » (dont on tire du glycérol), on la refroidit et on la transforme en copeaux que l'on sèche. Après addition de colorants et de parfums, les copeaux de savon sont découpés en morceaux réguliers (savons fins). Si on emploie des alcalis plus concentrés pour la saponification, sans effectuer de relargage, toute la masse se fige au refroidissement. Un tel savon, dit « de colle », renferme toute la glycérine et les autres additions de la graisse. Aux savons destinés au blanchissage du linge, on ajoute en général de l'hydrogénocarbonate et du silicate de sodium pour en renforcer la basicité.

Le pouvoir détergent du savon est basé sur des processus physicochimiques (colloïdaux complexes) et il est étudié de manière

détaillée dans les cours de chimie physique. Nous nous bornerons ici à une explication générale. Les savons sont des corps tensio-actifs : leur addition à l'eau en abaisse très nettement la tension superficielle ce qu'on démontre par l'expérience suivante : versons dans un large cristallisoir de l'eau pure, que nous saupoudrerons de talc ou de soufre, c'est-à-dire de corps non mouillables par l'eau. Si nous ajoutons une goutte de solution de savon, nous voyons se rompre instantanément la pellicule de poudre. En effet, les molécules superficielles d'eau forment une sorte de pellicule originale. Chaque molécule de savon se compose de deux parties : une grande chaîne d'hydrocarbure hydrophobe (repoussant l'eau) et un groupe carboxyle

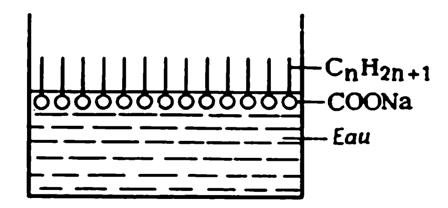


Fig. 36. Répartition des molécules de savon à la surface de l'eau

salin hydrophile (qui attire l'eau). Les molécules de savon surnagent en une couche à la surface de l'eau, en formant une sorte de palissade (fig. 36).

L'attraction mutuelle entre les chaînes d'hydrocarbures de ces molécules étant bien moindre qu'entre les molécules d'eau, il s'ensuit une rupture de la résistance de la pellicule d'eau, rupture matérialisée par la poudre de talc.

Le linge en contact avec la peau garde des particules de graisse sécrétées par les glandes sébacées. Le linge gras retient plus facilement la poussière. Les particules de graisse ne sont pas mouillées par l'eau, c'est pourquoi on ne lave pas le linge à l'eau pure. Lors du savonnage, les molécules de savon se disposent de telle sorte que les chaînes d'hydrocarbures s'orientent vers l'intérieur des gouttelettes de graisse, et que les groupes carboxyles hydrophiles se dirigent vers la surface. Ces particules sont ainsi plus étroitement mouillées par l'eau, elles forment des gouttelettes résistantes d'émulsion de graisse auxquelles adhèrent des particules de poussière et, sous cette forme, elles s'éliminent facilement du linge. Cette description ne donne évidemment qu'une représentation schématique du pouvoir détergent du savon. Cependant, elle nous permet de comprendre l'orientation des recherches de substituants du savon, c'est-à-dire de corps ayant un fort pouvoir détergent mais n'exigeant pas l'utilisation d'une matière première alimentaire (graisses et huiles)

et n'ayant pas les défauts du savon (baisse du pouvoir détergent dans l'eau salée ou dure).

Citons une de ces voies de synthèse de détersifs. Le monoalcool $C_nH_{2n+1}CH_2OH$ (où $n = 12, 13 \ldots 20$) est transformé par un traitement convenable en sel d'éther sulfurique acide :

$$RCH_2OH + SO_3 \rightarrow RCH_2O-\overset{\overset{\displaystyle O}{/\!/}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\backslash\!\backslash}}{S}}-OH \rightarrow RCH_2OSO_3Na$$

donnant une molécule construite, comme la molécule de savon ordinaire, à partir d'un radical hydrophobe et d'un groupe hydrophile. De tels savons présentent l'avantage de ne pas former de dépôts avec les sels de calcium et de magnésium, et, étant plus solubles, de pouvoir être utilisés dans l'eau de mer et l'eau dure.

Les sulfates d'alcools gras supérieurs sont d'excellents détersifs synthétiques largement employés dans l'industrie et la vie quotidienne. Les alcools gras initiaux proviennent des huiles de cachalot et de coco ou du tallöl. On obtient leurs sulfates par oxydation directe des hydrocarbures paraffiniques, par réduction des acides gras dus à l'oxydation de la paraffine, par la oxosynthèse, ou à partir des oléfines inférieures en présence de catalyseurs organo-aluminiques. Ce dernier procédé donne des alcools à chaîne normale, ce qui accroît le pouvoir détergent.

Un autre groupe important de détersifs synthétiques fait partie de la classe des alcoylarylsulfonates contenant une chaîne aliphatique et un noyau aromatique sulfoné (p. 419). Les sulfonates d'alcoyle (p. 171) ont une certaine importance dans la production des détersifs.

Les détersifs de qualité sont des composés assez complexes. Ils contiennent généralement 20 à 25 % de corps tensio-actifs (alcoylarylsulfonates, sulfates d'alcoyle, etc.), jusqu'à 50 % de phosphates (par exemple du polyphosphate de trisodium), diverses charges et 2-3 % d'activateurs (le plus souvent la cellulose carboxyméthyle, p. 322).

De tels détersifs lavent mieux que le savon classique et ils sont en outre efficaces en eau dure, ils n'abîment pas les tissus et irritent moins la peau. Par suite des progrès réalisés dans les méthodes de synthèse des agents tensio-actifs et leur emploi, la production du savon a fortement diminué dans bon nombre de pays, celle des détersifs s'accroissant en conséquence.

Rappelons que les savons sont utilisés non seulement pour le lavage mais aussi comme antiseptiques, surtout lorsqu'on y ajoute des corps tels que les phénols.

Le savon entre dans la composition de certains insecticides pour le traitement des plantes, car il donne une émulsion stable mouillant la surface des feuilles à revêtement cireux.

Les sels des acides gras supérieurs forment avec les hydrocarbures liquides des produits visqueux dont certains, par exemple les composés à base de sels de calcium, sont utilisés comme lubrifiants (solidol, etc.).

MONOACIDES NON SATURÉS $C_nH_{2n-1}COOH$

107. Série homologue des monoacides non saturés. La composition des monoacides non saturés à double liaison se traduit par la formule générale $C_nH_{2n-1}COOH$. En tant qu'acides, ils forment des sels, en tant que composés non saturés, ils peuvent fixer deux hydrogènes ou deux halogènes et s'oxyder sur la double liaison. Leur oxydation énergique provoque la rupture de leur molécule. Les acides α, β-non saturés sont légèrement plus forts que les acides gras correspondants, car la double liaison, lorsqu'elle est voisine du groupe carboxyle, en renforce les propriétés acides.

108. Acides acrylique, méthacrylique et crotonique. Le monoacide non saturé le plus simple est l'acide acrylique (propenoïque) $CH_2=CH-COOH$, que l'on peut obtenir en oxydant l'acroléine par l'oxyde d'argent :

$$CH_2=CH-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}+Ag_2O \longrightarrow CH_2=CH-COOH+2Ag$$

par oxydation de l'alcool allylique, ou par saponification du nitrile acrylique. On le prépare en déshydratant l'acide β-hydroxypropionique :

$$\underset{\text{acide β-hydroxy-propionique}}{CH_2(OH)CH_2COOH} \longrightarrow \underset{\text{acide acrylique}}{CH_2=CHCOOH}+H_2O$$

L'acide β-hydroxypropionique est lui-même préparé à partir de l'éthylène :

$$CH_2=CH_2+HOCl \longrightarrow \underset{\text{monochlorhydrine de glycol}}{CH_2OH-CH_2Cl}$$

$$CH_2OH-CH_2Cl+KCN \longrightarrow \underset{\text{nitrile-alcool}}{CH_2OH-CH_2-C\equiv N}$$

$$CH_2OH-CH_2-C\equiv N+2H_2O \longrightarrow \underset{\text{acide β-hydroxypropionique}}{CH_2OH-CH_2-COOH}+NH_3$$

Industriellement on prépare l'acide acrylique à partir de l'oxyde d'éthylène et de l'acide cyanhydrique par l'intermédiaire de la cyanhydrine de glycol :

$$\underset{\text{oxyde d'éthylène}}{\underbrace{CH_2-CH_2}_{\diagdown O \diagup}}+HCN \longrightarrow \underset{\text{cyanhydrine de glycol}}{\underset{|\\OH}{CH_2}-CH_2-CN} \longrightarrow \underset{\text{acide acrylique}}{CH_2=CH-COOH}$$

ou par synthèse directe aux dépens de l'acétylène et de l'oxyde de carbone :

$$HC \equiv CH + CO + H_2O \longrightarrow CH_2 = CH - COOH$$

L'acide acrylique (Fus. 13°, Eb. 140°) se polymérise facilement, donnant un acide polyacrylique macromoléculaire :

$$n\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} = CH_2 \longrightarrow \ldots -\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \ldots$$

Les polyesters de l'acide acrylique sont utilisés pour la préparation des plastiques adhésifs, enduits.

Le nitrile de l'acide acrylique est un liquide (Eb. 78°) ; on le prépare par déshydratation du nitrile-alcool (voir plus haut), ou par fixation de l'acide cyanhydrique à l'acétylène en présence de catalyseurs :

$$HC \equiv CH + H - CN \longrightarrow CH_2 = CH - CN$$

Actuellement on obtient le nitrile acrylique par oxydation catalytique du propylène et de l'ammoniac :

$$2CH_2 = CH - CH_3 + 2NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2CH_2 = CH - CN + 6H_2O$$

Le nitrile acrylique est produit industriellement en grandes quantités car il constitue l'un des monomères initiaux de la préparation des hauts polymères importants (type *nitron*, appelé *orlon* aux U.S.A., acrylan). Le mélange d'acrylonitrile et de butadiène donne par copolymérisation un caoutchouc synthétique précieux, insoluble dans l'essence.

L'acide acrylique et les autres acides α, β-non saturés peuvent fixer des hydracides ; il se forme alors des acides carboxyliques β-halogénés :

$$CH_2 = CH - COOH + HBr \longrightarrow CH_2Br - CH_2 - COOH$$

Cette fixation ne suit donc pas la règle de Markovnikov (p. 76).

Selon la théorie de la structure, il existe trois isomères de l'acide, à chaîne ouverte de composition C_3H_5COOH :

$$\underset{\text{acide vinylacétique}}{CH_2 = CH - CH_2 - COOH} \qquad \underset{\text{acide crotonique}}{CH_3 - CH = CH - COOH} \qquad \underset{\text{acide méthacrylique}}{CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - COOH}$$

qu'on peut considérer comme dérivés de l'acide butyrique par élimination de deux hydrogènes à partir de deux carbones voisins.

De l'acide butyrique normal on tire ainsi les acides vinylacétique et crotonique, et de l'acide isobutyrique l'acide méthacrylique. Celui-ci est le plus important dans la pratique, l'acide crotonique étant le plus intéressant du point de vue théorique.

L'*acide méthacrylique* (Fus. 16°, Eb. 160-161°) est préparé par déshydratation de l'acide α-hydroxyisobutyrique (lequel est lui-même obtenu à partir de l'acétone, p. 263) :

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH \longrightarrow CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-COOH+H_2O$$

Les esters macromoléculaires de l'acide méthacrylique (l'ester méthylique par exemple) sont employés dans la production de plastiques vitreux transparents tel le verre organique (dit plexiglas *).

On peut représenter la polymérisation par le schéma :

$$CH_2=\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} + CH_2=\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} + CH_2=\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} + \ldots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots -CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}- \ldots$$

En soumettant à la pyrogénation les polyacrylates et polyméthacrylates, on aboutit à la dépolymérisation avec régénération des monomères initiaux.

L'acide crotonique $CH_3-CH=CH-COOH$ est connu sous deux formes isomères : l'acide crotonique (Fus. +72°, Eb. +189°), et l'acide isocrotonique liquide (Fus. 15,5°, Eb. 172°). Soumis à une oxydation ménagée, ils se dissocient en formant les acides oxalique et acétique ; en fixant l'hydrogène, les deux acides crotoniques se transforment en acide butyrique normal $CH_3CH_2CH_2COOH$. L'isomérie de ces acides s'explique par une disposition spatiale différente des atomes dans leur molécule.

109. Isomérie *cis-trans*. Si on représente, à l'aide de deux tétraèdres, la disposition spatiale des atomes dans la molécule d'acide butyrique, on obtient le schéma de la fig. 37 où les centres des deux tétraèdres coïncident avec les carbones des groupes méthyléniques CH_2. Par rotation de l'un des tétraèdres autour de l'axe qui joint

---

* Polyméthacrylate de méthyle. (*N.d.T.*)

leurs centres, on peut obtenir un nombre quelconque de positions spatiales relatives des atomes de ce tétraèdre par rapport à l'autre. Deux de ces positions sont reproduites sur la fig. 37.

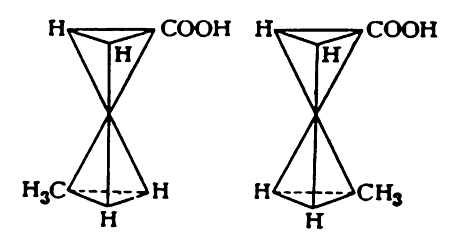


Fig. 37. Disposition spatiale des atomes dans la molécule d'acide butyrique

Il semble ainsi y avoir une isomérie possible pour l'acide butyrique.

Cependant, ni pour l'acide butyrique normal ni pour aucun composé de structure semblable, on n'observe ce type d'isomères « de rotation » ce qui s'explique aisément, si on admet le principe, proposé par Van't Hoff, de la libre rotation des atomes autour d'une liaison simple.

On ne peut cependant considérer une telle rotation comme véritablement libre. Considérons, par exemple, la molécule de dichloréthane (fig. 38). Les atomes C—C, joints par une liaison simple, sont reliés aux atomes d'hydrogène et de chlore, qui, lors de la rotation autour de la ligne C — C, subissent une attraction ou une répulsion mutuelle plus ou moins forte. La molécule adopte ainsi une certaine disposition spatiale (« conformation »), qui dans ces conditions est la plus stable (sur l'exemple de la figure, les atomes de même espèce sont situés aux emplacements les plus éloignés). L'existence de ce type de rotation inhibée a été confirmée par des méthodes optiques et d'autres méthodes physiques, en particulier par l'étude du comportement d'un corps à basse température.

Fig. 38. Molécule de dichloréthane

On a découvert également de nombreux cas où la rotation autour d'une liaison ordinaire est rendue impossible par des empêchements stériques dus aux grandes dimensions des atomes ou des groupements voisins. Dans ce cas, chez les dérivés du diphényle (C_6H_5—C_6H_5) par exemple, les isomères de rotation peuvent être isolés à l'état stable.

Il en est tout autrement si les carbones sont liés par une double liaison.

Considérons l'exemple de l'acide crotonique. Pour préparer une molécule d'acide crotonique, il faut éliminer deux hydrogènes d'une molécule d'acide butyrique; les liaisons de valence ainsi libérées se saturent l'une l'autre. Sur le modèle tétraédrique, on traduit ce fait en superposant les tétraèdres le long d'une arête (fig. 39). Une

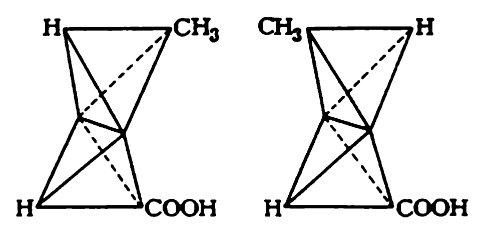


Fig. 39. Stéréo-isomérie des acides crotoniques

telle disposition des atomes rend impossible la libre rotation, car elle nécessiterait la rupture des liaisons. Les hydrogènes des molécules d'acide crotonique peuvent se trouver soit d'un même côté du plan qui passe par les carbones et la double liaison, soit de part et d'autre de ce plan. Pour désigner la première position, on ajoute au nom de l'isomère la mention *cis*, la seconde position étant indiquée par *trans*.

Les isomères *cis* et *trans* des acides crotoniques peuvent être schématiquement représentés de la façon suivante:

isomère *cis*	isomère *trans*
$H-C-CH_3$ $\Vert$ $H-C-COOH$	CH_3-C-H $\Vert$ $H-C-COOH$
isomère *cis* acide isocrotonique (Fus. 15,5°)	isomère *trans* acide crotonique (Fus. 72°)

Un autre exemple d'isomérie *cis-trans* est donné par les acides oléique et élaïdique (p. 232).

La théorie de ce type d'isomérie fut élaborée en 1887 par Wislicenus, à partir du modèle tétraédrique de Van't Hoff.

L'étude des propriétés chimiques des deux isomères permet de choisir pour chacun d'eux une configuration déterminée (p. 259).

Les configurations *cis* et *trans* peuvent, dans de nombreux cas, être déterminées d'après l'intensité des moments dipolaires.

Les isomères *cis* des dérivés 1,2-dihalogénés de l'éthylène doivent avoir un moment dipolaire; les isomères *trans* (porteurs des mêmes atomes d'halogènes) ne peuvent avoir de moment dipolaire

par suite de la compensation interne des charges positives et négatives :

```
H    Cl⁻            H    Cl⁻
 \+ /                \+ /
  C                   C
  ||                  ||
  C+                  C+
 /  \                /  \
H    Cl⁻           Cl⁻   H
```

dichloréthylène *cis* (moment dipolaire $1,85 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.)   dichloréthylène *trans* (moment dipolaire=0)

Les relations entre les isomères *cis* et *trans* des acides non saturés sont très intéressantes. L'un de ces isomères (l'acide crotonique ou élaïdique par exemple) est plus stable que l'autre (acides isocrotonique ou oléique). L'isomère instable (forme labile) peut se transformer à chaud ou sous l'action de certains corps (H_2SO_4, KOH, HNO_2) en forme stable, transformation rapide en présence de traces de brome ou d'iode, à la lumière solaire directe. La transformation inverse peut se produire sous l'action des rayons ultraviolets ou par une série de réactions chimiques.

110. Théorie des tensions. Les liaisons de valence de l'atome de carbone sont dirigées du centre vers les sommets d'un tétraèdre et forment entre elles des angles de 109°28′. Bayer supposa que, lors de la formation d'une double liaison, les directions des liaisons de valence étaient déviées jusqu'à la ligne reliant les centres des atomes. Selon cette hypothèse, pour trouver la nouvelle direction des liaisons de valence, dans la molécule d'éthylène par exemple, il faut plier la figure (fig. 40) jusqu'à ce que les directions initiales des liaisons de valence soient dans un même plan et prendre la bissectrice de l'angle qu'elles font entre elles. Comme cet angle est de 109°28′, lors de la formation d'une double liaison entre carbones, l'angle de déviation des liaisons de valence est de

$$\frac{109°28'}{2} = 54°44'$$

Une telle position des liaisons de valence est instable et tend à revenir à la position tétraédrique stable. On parle alors de *tension*. Autrement dit, la théorie des tensions est basée sur le fait que dans les *molécules de composés organiques, la configuration la plus stable correspond à une disposition tétraédrique des atomes.* Toute autre disposition est moins stable et tend à redevenir tétraédrique.

La théorie des tensions fut proposée par Bayer en 1885. Elle permit de lier, d'expliquer et de prévoir un grand nombre de phénomènes très importants. Cependant on en donne souvent une interprétation fausse, purement mécanique. C'est pourquoi, lorsqu'on

fait appel à la théorie des tensions, il faut se souvenir que les forces chimiques sont qualitativement différentes des forces mécaniques à l'aide desquelles on explique la théorie de Bayer, sur modèles.

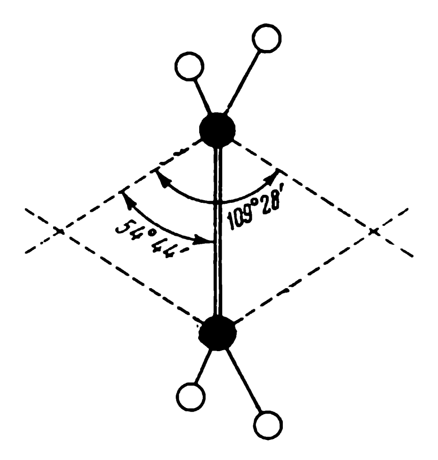


Fig. 40. Déviation des angles de valence lors de la formation d'une double liaison entre atomes de carbone.

111. Structure électronique de la double liaison (liaison π). Comme on l'a déjà souligné, la structure des liaisons homopolaires classiques est clarifiée par les hypothèses électroniques. La liaison

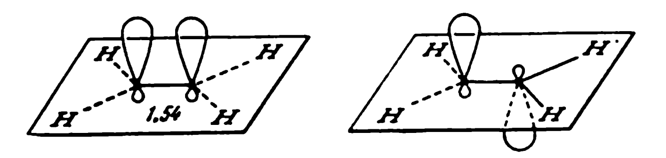


Fig. 41. Schéma de la structure électronique du résidu de la molécule d'éthane après élimination de deux hydrogènes

simple est la liaison dite σ, avec son type classique de nuages électroniques. Les propriétés caractéristiques de cette liaison sont : a) l'inertie chimique relative ; b) l'existence d'une libre rotation ; c) les valeurs déterminées des distances interatomiques (environ 1,52-1,54 Å) ; d) la valeur déterminée des angles de valence (environ 110°).

La chimie organique classique utilisait des modèles mécaniques fixes de liaisons, sans examiner plus profondément la nature des liaisons chimiques.

La liaison non saturée carbone-carbone était considérée comme un système de deux atomes liés par deux valences identiques. Pour que cette représentation puisse justifier l'existence d'isomères *cis-trans*, on introduisit des modèles approchés dérivés des tétraèdres. Pour expliquer sa réactivité caractéristique, il fallut admettre une « dissociation » spéciale des valences et l'apparition de valences « complémentaires», «partielles ». La théorie électronique, qui représente la double liaison sous la forme de quatre électrons communs au lieu de deux petits traits identiques, permit ensuite de construire des modèles électroniques adéquats.

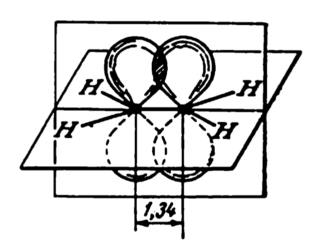


Fig. 42. Schéma de la structure électronique de la molécule d'éthylène

La physique moderne interprète plus clairement la structure des liaisons multiples et explique les propriétés des composés non saturés.

Supposons que dans la molécule d'éthane, les deux radicaux méthyle perdent chacun un hydrogène (fig. 41). Il apparaît donc deux liaisons « libres ». Il est évident que le déplacement des électrons correspondant à ces valences doit être sensiblement modifié et qu'il doit se produire des changements profonds de la configuration spatiale et du caractère chimique de la molécule.

Les six atomes d'éthylène sont disposés dans un même plan, ils sont, comme d'habitude, liés par des liaisons σ faisant entre elles des angles égaux (360 : 3 = 120°). La trajectoire des deux électrons « libres » se trouve dans un plan perpendiculaire au plan de la molécule; leurs nuages électroniques ont la forme de « huits » symétriques, perpendiculaires au plan de la molécule (fig. 42).

La liaison réalisée à l'aide de tels électrons est dite « liaison π ».

La présence d'une liaison π confère à la molécule les particularités suivantes:

1. Elle crée une attraction supplémentaire qui provoque une réduction de la distance interatomique de 1,54 à 1,34 Å.

2. L'apparition de forces supplémentaires, dirigées dans un plan perpendiculaire au plan de la molécule, supprime la libre rotation autour de l'axe qui joint les carbones, ou la rend difficile. Ainsi apparaît la possibilité d'une isomérie géométrique (*cis-trans*).

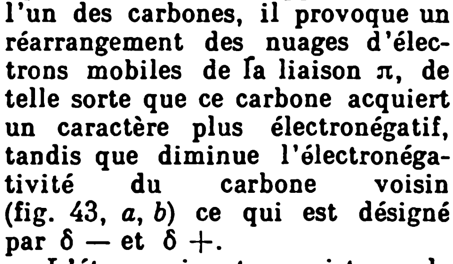
3. La liaison de deux carbones à l'aide d'un système de liaisons σ et π (la « double liaison » s'écrit sous la forme de deux petits traits C=C) est thermodynamiquement la plus stable.

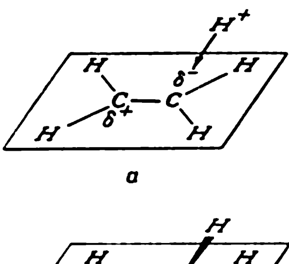
Le chauffage poussé des hydrocarbures saturés conduit à leur déshydrogénation et les transforme en oléfines.

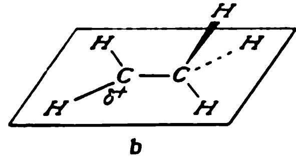
4. Les réactifs chimiques attaquent en premier les carbones liés par une double liaison. Ceci est dû au caractère particulier des électrons qui participent à la liaison π : ils jouissent d'une mobilité bien supérieure ; leurs nuages électroniques se déplacent plus facilement sous l'action d'agents extérieurs.

Considérons, par exemple l'addition de HBr à l'éthylène : en étudiant ce type de processus, on a établi que la réaction débute par l'intervention du proton H^+, le plus actif. En se rapprochant de l'un des carbones, il provoque un réarrangement des nuages d'électrons mobiles de la liaison π, de telle sorte que ce carbone acquiert un caractère plus électronégatif, tandis que diminue l'électronégativité du carbone voisin (fig. 43, *a*, *b*) ce qui est désigné par $\delta -$ et $\delta +$.

L'étape suivante consiste en la fixation de l'ion Br^- sur le carbone voisin (fig. 43, *c*).







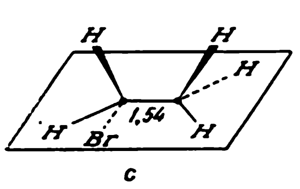


Fig. 43. Schéma d'addition de HBr à l'éthylène

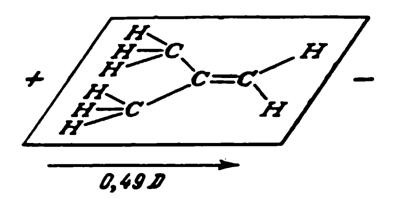


Fig. 44. Schéma de structure de la molécule d'isobutylène

Chez l'éthylène et les oléfines symétriques, les deux atomes de carbone sont identiques, et les nuages électroniques des liaisons π sont également symétriques. Pour des oléfines asymétriques, l'addition de HBr suit la règle de Markovnikov, de sorte que l'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné.

Prenons l'exemple de l'isobutylène, qui possède un moment dipolaire de 0,49 *D*. Il est évident que l'extrémité positive de la molécule se trouve du côté où sont concentrés le plus grand nombre d'hydrogènes (fig. 44) ce qui signifie que les nuages électroniques formant la liaison π sont déplacés vers la droite.

Il est donc logique que la fixation consécutive des ions H^+ et Br^- conduise à la formation du 2-bromo-2-méthylpropane (fig. 45). Il en est ainsi pour la fixation de $H(SO_4H)$, $Cl(OH)$.

Dans le cas des oxydants également ($KMnO_4$ ou ozone par exemple), la réaction porte avant tout sur la double liaison. Il se forme alors un composé déjà saturé (un glycol, un ozonide). L'oxydation plus poussée provoque la formation d'un groupe cétonique, suivie d'une oxydation selon la règle de A. Popov, ou suivant le schéma de dissociation des ozonides (p. 78). Il en résulte finalement la rupture de la molécule à l'emplacement de la double liaison. Ainsi nous constatons que, en face de l'agression chimique, la double liaison constitue un point « faible » de la molécule.

$$(H_3C)_2C \overset{\delta\oplus}{=} \overset{\delta\ominus}{C}H_2 \quad Br^{\ominus} \; H^{+} \longrightarrow (H_3C)_2C(Br)-CH_2(H)$$

Fig. 45. Addition de HBr à la molécule d'isobutylène

5. La double liaison non seulement fixe plus solidement l'un à l'autre les atomes de carbones, mais encore réduit la mobilité des autres atomes (H, Cl) liés à ces carbones (p. 109).

Nous savons donc maintenant que la double liaison se compose d'une liaison σ et d'une liaison π, et le chimiste, tout en continuant à écrire la double liaison par deux petits traits identiques, doit interpréter ce symbole selon les conceptions modernes.

Nous comprenons également que le raisonnement relatif aux causes des « tensions » dans la double liaison n'est qu'une étape historique de la pensée des chercheurs lors de leurs premières tentatives d'explication de ces phénomènes.

112. Doubles liaisons conjuguées. La théorie électronique permet d'expliquer un ensemble de particularités propres aux composés renfermant plusieurs doubles liaisons (ou, dans le cas général, liaisons multiples), se trouvant en état de conjugaison :

$$-C=C-C=C-C=X$$

A titre d'exemple simple, considérons la structure du butadiène

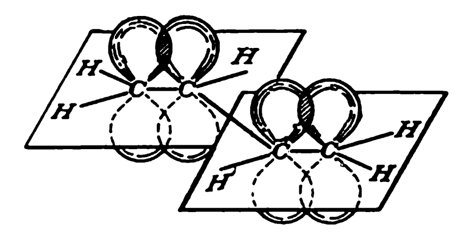
$$H_2\overset{1}{C}=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$$

Ce composé renferme quatre atomes de carbone consécutifs, liés alternativement par des liaisons σ, σ et π (fig. 46).

L'action mutuelle des nuages électroniques provoque une importante modification de la liaison entre les second et troisième carbones. L'étude montre qu'il ne s'agit déjà plus d'une liaison σ classique avec une distance interatomique de 1,54 Å ; dans le butadiène et ses homologues ou analogues, la distance entre les deuxième et

troisième carbones est de 1,46 Å. De plus, les atomes du butadiène se trouvent dans un même plan.

Les théories électroniques modernes permettent de mieux interpréter les propriétes chimiques caractéristiques des composés à liaisons multiples conjuguées, que l'hypothèse des valences partielles (p. 93). Ceci est d'abord valable pour les réactions d'addition. La théorie de Thiele a pu expliquer le phénomène d'addition pour la



$$\mathrm{H_2C \underset{1{,}34}{=} CH \overset{1{,}46}{-} CH \underset{1{,}34}{=} CH_2}$$

Fig. 46. Schéma de structure de la molécule de butadiène

position 1,4, mais elle a été incapable de le faire pour la position 1,2 où ce phénomène est assez fréquent.

Considérons par exemple la réaction d'addition du brome au butadiène. A la différence des réactions en chaîne radicalaires du remplacement de l'hydrogène, l'halogénation commence par dissociation de la molécule d'halogène en ions

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}}:\,\vdots\,\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}}: \longrightarrow Br^{-}\ Br^{+}$$

L'ion brome chargé positivement, se rapprochant de l'un des carbones extrêmes, provoque chez celui-ci un accroissement de densité électronique et, simultanément, une polarisation de l'ensemble de la molécule (la flèche circulaire indique le déplacement de la densité électronique) :

$$\mathrm{H_2\overset{1}{C}=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2} \qquad \mathrm{H_2\overset{1}{C}-\overset{2}{C}H\overset{+}{-}\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2}$$
$$\mathrm{Br^{+}} \qquad\qquad\qquad\qquad \mathrm{Br\ (sur\ C_1)}$$

L'excès de charges positives apparaît donc tant sur l'atome extrême (quatrième) que sur le médian (second).

Il en résulte que l'atome de brome peut se fixer sur les second ou quatrième atomes:

$$\underset{\text{Br}}{\overset{|}{CH_2}}-CH=CH-\underset{\text{Br}}{\overset{|}{CH_2}} \qquad \underset{\text{Br}}{\overset{|}{CH_2}}-\underset{\text{Br}}{\overset{|}{CH}}-CH=CH_2$$

1,4-dibromobutène-2 — 1,2-dibromobutène-3 (3,4-dibromobutène-1)

La formation de produits d'addition 1,2 et 1,4 ou du mélange des deux isomères dépend 1) des atomes ou groupements appartenant au système conjugué; 2) de la nature des molécules à fixer; 3) des conditions de la réaction.

Les systèmes conjugués peuvent renfermer non seulement des atomes de carbone mais également des atomes d'autres éléments (d'oxygène, d'azote, etc.) C'est le cas des systèmes formés à partir d'aldéhydes (acroléine, aldéhyde crotonique), d'acides et de leurs dérivés (acide, esters et nitrile acryliques). Dans ces systèmes, on observe souvent l'addition en position 1,4. Ces produits d'addition sont parfois instables et subissent une transposition ultérieure.

Citons par exemple la réduction de l'aldéhyde crotonique:

$$H_3C-CH=CH-CH=O \xrightarrow{+2H} \underset{\text{énol}}{H_3C-CH_2-CH=CH-OH} \xrightarrow{\text{Transposition}} H_3C-CH_2-CH_2-CH=O$$

On peut représenter de façon analogue la fixation de l'ammoniac $[NH_2]^-[H]^+$ à l'ester acrylique:

$$\underset{[NH_2]^-\;[H]^+}{\overset{\oplus}{H_2C}}=CH-\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C}=\overset{\ominus}{O} \rightarrow \underset{NH_2}{\underset{|}{H_2C}}-CH=\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C}-OH \xrightarrow{\text{Transposition}} \underset{NH_2}{\underset{|}{H_2C}}-CH_2-\underset{OC_2H_5}{\underset{|}{C}}=O$$

En chimie organique, de nombreux composés renferment un système à deux, trois et quatre liaisons multiples conjuguées. Ces systèmes se trouvent chez les composés acycliques et, plus fréquemment, chez les composés cycliques. C'est le cas de nombreux dérivés aromatiques et hétérocycliques.

113. Acides oléique, linoléique et linolénique. *L'acide oléique* $C_{17}H_{33}COOH$ sous forme d'ester du glycérol est très répandu dans

la nature. Sa structure se traduit par la formule:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

L'acide oléique est un liquide huileux incolore, plus léger que l'eau, qui se solidifie à froid en cristaux aciculaires, fondant à 14°. Il s'oxyde rapidement à l'air en jaunissant.

La molécule d'acide oléique peut fixer deux halogènes:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH+Br_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_7-CHBr-CHBr-(CH_2)_7COOH$$

acide dibromostéarique

En présence de catalyseurs, elle fixe deux hydrogènes en formant l'acide stéarique.

L'oxydation de l'acide oléique par une solution alcaline de permanganate de potassium provoque la fixation d'hydroxyles sur les carbones de la double liaison:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH+H_2O+O \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_7-CH(OH)-CH(OH)-(CH_2)_7-COOH$$

L'oxydation plus énergique conduit à la dissociation de la molécule:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH= \vdots =CH-(CH_2)_7-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \xrightarrow{+4O}$$

$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_7-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + \begin{matrix}O\searrow \\ HO\nearrow\end{matrix}C-(CH_2)_7-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

acide pélargonique — acide azélaïque

La formation, par oxydation, des acides *pélargonique* et *azélaïque* dont les molécules renferment une chaîne normale de neuf atomes de carbone, confirme la structure de l'acide oléique (présence d'une chaîne carbonée dans sa molécule et position de la double liaison entre les neuvième et dixième atomes de carbone).

Sous l'action de faibles quantités d'acide nitreux, l'acide oléique se transforme en son isomère solide: *l'acide élaïdique.*

L'isomérie des acides oléique et élaïdique est un cas d'isomérie *cis-trans*:

$$\begin{matrix} H-C-(CH_2)_7-CH_3 \\ \| \\ H-C-(CH_2)_7-COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H-C-(CH_2)_7-CH_3 \\ \| \\ HOOC-(CH_2)_7-C-H \end{matrix}$$

isomère *cis* acide oléique — isomère *trans* acide élaïdique

L'acide oléique est obtenu comme sous-produit dans les usines de stéarine; on l'utilise pour la préparation de savon, d'emplâtre, pour huiler la laine avant le filage.

Les acides *linoléique* $C_{17}H_{31}COOH$ et *linolénique* $C_{17}H_{29}COOH$ sont encore plus insaturés que l'acide oléique; sous forme d'esters du glycérol (glycérides), ce sont des constituants des huiles de lin et de chènevis. L'acide linoléique a deux doubles liaisons, il peut donc fixer quatre hydrogènes ou halogènes. L'acide linolénique, ayant trois doubles liaisons, peut fixer six hydrogènes ou halogènes. Les deux acides se transforment en acide stéarique par hydrogénation.

114. Matières synthétiques à base de polymères de dérivés des acides acrylique et méthacrylique. Les acides acrylique et méthacrylique se polymérisent facilement au-dessous de 100° en présence de peroxydes organiques ou minéraux et d'oxygène. Les polymères de l'acide acrylique (ou méthacrylique) et de ses dérivés (esters, nitriles, amides, p. 221) s'appellent *polyacrylates* et constituent une classe étendue et variée de matières plastiques importantes. Tous les plastiques provenant de dérivés de l'acide acrylique sont incolores, photostables et transparents; certains sont des verres solides, élastiques, d'autres des corps plus mous, caoutchouteux et même cireux. Les verres polyacryliques ont acquis une grande importance dans différents domaines industriels et dans la vie. Une propriété précieuse des polyacrylates est leur transparence aux rayons ultraviolets. Ainsi le polyméthacrylate de méthyle (plexiglas) laisse passer plus de 99 % de la lumière solaire étant, sous ce rapport, supérieur aux verres à base de silicate. L'avantage des verres polyacryliques est encore plus net si on compare leur capacité de transmission de l'ultraviolet seul: le quartz laisse passer 100 % de rayons UV, le plexiglas 73,5 %, un verre poli 3 % et un verre ordinaire 0,6 %.

Le verre organique est dix fois plus résistant au choc que le verre minéral et s'usine facilement.

Les émulsions aqueuses acryliques (du type latex) sont également très importantes pour l'imprégnation de tissus, bois, papiers, le traitement des cuirs, etc. Elles sont utilisées dans la production de sparadrap adhésif, d'apprêt défroissant pour tissus et de cuir artificiel. Elles sont employées comme laques protectrices pour bois et métaux, ainsi que dans la construction : pour l'imperméabilisation du béton à l'eau, comme apprêt pour les parois intérieures, pour l'imprégnation des matériaux de construction poreux, etc.

ESTERS D'ACIDES CARBOXYLIQUES

115. Structure et procédés de préparation des esters. Les formules développées des esters d'acides carboxyliques:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-C_2H_5\end{matrix} \qquad C_3H_7-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-C_2H_5\end{matrix} \qquad CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-C_3H_7\end{matrix}$$

ester acétylacétique — ester butyryléthylique — ester acétylpropylique

montrent qu'*ils peuvent être considérés comme les produits résultant du remplacement de l'hydrogène du carboxyle par un radical hydrocarbure.*

La formule générale des esters est donc:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-R'\end{matrix}$$

où R et R′ sont des radicaux hydrocarbures.

La structure des esters est confirmée par leur procédé de préparation à partir d'halogénures d alcoyle et de sels d'acides:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix}\boxed{Ag + I}-R' \longrightarrow R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OR'\end{matrix} + AgI$$

Les esters peuvent également être nommés comme les sels: on appelle acétates les sels de l'acide acétique, on peut appeler acétate d'éthyle l'ester acétyléthylique, et acétate d'amyle l'ester acétylamylique:

CH_3COONa	$CH_3COOC_2H_5$	$CH_3COOC_5H_{11}$
acétate de sodium	ester acétyléthylique (acétate d'éthyle)	ester acétylamylique (acétate d'amyle)

116. Estérification. De nombreux esters se préparent facilement par action directe des acides carboxyliques sur les alcools en présence d'acide sulfurique. Cette réaction est appelée *estérification.*

Ainsi, l'action de l'acide sulfurique sur un mélange d'acide butyrique et d'alcool éthylique à chaud donne le butyrate d'éthyle:

$$C_3H_7-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\boxed{OH+H}-O-C_2H_5 \longrightarrow C_3H_7-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-C_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

A partir de l'acide acétique et de l'alcool propylique, on obtient l'acétate de propyle:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH+H-O-C_3H_7 \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-C_3H_7\end{matrix} + H_2O$$

Dans cette réaction, la molécule d'alcool cède l'atome d'hydrogène de son groupe hydroxyle, et la molécule d'acide perd l'hydroxyle.

Cette réaction est à l'heure actuelle prouvée expérimentalement.

Urey (1938) traita l'acide benzoïque C_6H_5COOH (en présence d'une faible quantité de chlorure d'hydrogène) par l'alcool méthylique renfermant une petite quantité de l'isotope ^{18}O de l'oxygène.

L'eau formée n'étant pas enrichie en isotope lourd de l'oxygène, la réaction s'effectue donc suivant le schéma :

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H+H-\overset{18}{O}-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{18}{O}-CH_3+H_2O$$

c'est-à-dire que l'hydroxyle est cédé par la molécule d'acide et non par la molécule d'alcool.

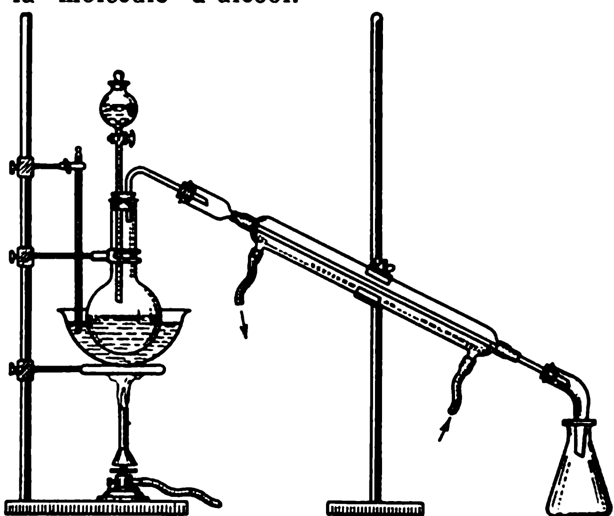


Fig. 47. Appareil de laboratoire pour la préparation de l'acétate d'éthyle

La fig. 47 représente un appareil de préparation de l'acétate d'éthyle en laboratoire. Dans un ballon placé dans un bain d'huile pour en maintenir la température, on verse un mélange de 50 ml d'alcool éthylique et de 50 ml d'acide sulfurique concentré. On chauffe ce mélange à 140° et on y ajoute lentement 400 ml d'un mélange d'alcool et d'acide acétique à volume égal. L'ester et l'eau formés arrivent dans une fiole réceptrice. On agite l'ester avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium pour éliminer les traces d'acide et avec une solution de chlorure de calcium pour éliminer l'alcool. Puis on sépare l'ester de l'eau dans une ampoule à décanter (il est plus léger que l'eau et non miscible à elle), on le sèche sur du chlorure de calcium et on le redistille. Cette méthode de préparation de l'acétate d'éthyle bien connue fut proposée en 1873 par Markovnikov qui donna lui-même l'explication du mécanisme de la réaction.

La réaction d'estérification est réversible ; elle n'est pas totale car on observe simultanément la réaction inverse d'hydrolyse, c'est-à-dire la dissociation de l'ester en acide et en alcool.

L'équilibre, qui n'est que peu fonction de la température, dépend par contre fortement de la nature et de la quantité d'acide et d'alcool. Pour le mélange équimolaire d'alcool éthylique et d'acide acétique, l'équilibre est atteint lorsque les deux tiers de l'alcool et de l'acide sont transformés en ester.

En appliquant à ce cas la loi d'action de masse, il est facile de comprendre que l'addition de l'acide sulfurique, en tant que déshydratant, élève la limite d'estérification. De même, grâce à un excès de réactif, c'est-à-dire d'acide ou d'alcool, on peut obtenir l'estérification presque totale de l'autre constituant.

N. Menchoutkine montra que la vitesse d'estérification varie selon que l'alcool est primaire, secondaire ou tertiaire. Les alcools primaires réagissent plus vite que les secondaires, eux-mêmes d'une action plus rapide que les tertiaires. Par exemple, si on chauffe ces différents alcools avec une quantité équivalente d'acide acétique, pendant environ une heure à 155°, les alcools primaires sont estérifiés à 46-47%, les secondaires à 22% maximum, et les tertiaires à 2% environ (données de Menchoutkine).

Pour la préparation d'esters à partir de chlorures d'acides et d'anhydrides, se reporter aux pages 245-248; pour la préparation d'esters à partir des aldéhydes suivant la réaction de Tichtchenko, voir p. 184.

117. Propriétés des esters. Les premiers termes de la série des esters sont des liquides volatils, peu solubles dans l'eau. De nombreux esters ont une odeur très agréable, parfois fruitée.

1. *Hydrolyse (ou saponification) des esters.* La caractéristique structurale des esters qui détermine en grande partie leurs propriétés est que les résidus d'acide et d'alcool y sont liés par des atomes d'oxygène. Si la rupture de la chaîne carbonée est très difficile, la liaison oxygénée d'un ester se rompt aisément même sous l'action de l'eau (hydrolyse):

$$\underset{\text{acétate d'éthyle}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-}\boxed{O-C_2H_5+H}-OH \longrightarrow \underset{\text{acide acétique}}{CH_3COOH} + \underset{\text{alcool éthylique}}{C_2H_5OH}$$

$$\underset{\text{butyrate d'éthyle}}{C_3H_7-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-}\boxed{O-C_2H_5+H}-OH \longrightarrow \underset{\text{acide butyrique}}{C_3H_7COOH} + \underset{\text{alcool éthylique}}{C_2H_5OH}$$

L'hydrolyse de l'ester en alcool et acide sous l'action de l'eau est lente, mais en présence d'une faible quantité d'acide minéral,

la réaction est accélérée. L'acide ne subit alors aucune modification, il ne fait qu'accélérer l'hydrolyse, c'est-à-dire qu'il agit en catalyseur. De même les bases accélèrent la saponification (les ions OH sont catalyseurs), mais dans ce cas la réaction est légèrement plus complexe. La base réagit en effet avec l'acide formé, d'où obtention d'un sel et d'un alcool:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$
$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$
$$\overline{CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH}$$

Ainsi la présence d'une base rend la réaction d'hydrolyse irréversible.

2. *Alcoolyse des esters.* Le chauffage des esters dans une solution d'alcools peut provoquer l'échange des radicaux alcooliques (transestérification) :

$$CH_3COOC_5H_{11} + C_2H_5OH \underset{}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + C_5H_{11}OH$$

La réaction se fait généralement en présence d'alcali : on peut réaliser l'échange total des radicaux alcooliques si on prend un excès d'alcool et si on distille l'ester formé (plus volatil). On prépare ainsi des esters d'acides gras à partir de graisses.

3. *Aminolyse des esters.* Sous l'action de l'ammoniac, les esters subissent souvent, même à froid, une dissociation avec formation d'amides :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}} + H-NH_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}} + C_2H_5OH$$

4. L'*action des organomagnésiens* sur les esters donne des cétones et des alcools tertiaires :

$$CH_3-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} + IMg\,CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + C_2H_5OMgI$$

On peut arrêter la réaction au stade de la formation de cétones, en opérant avec un défaut d'organomagnésien, et en réfrigérant fortement, sans quoi la cétone réagit à nouveau et il se forme un

alcool tertiaire:

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+CH_3MgI \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{OMgI}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OMgI}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{/}}{C}}-CH_3+H_2O \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3+MgI(OH)$$

5. La *réduction des esters* engendre des alcools primaires à même nombre de carbones que l'acide dont provient l'ester:

$$C_{15}H_{31}-COOC_2H_5 \xrightarrow{H} C_{15}H_{31}-CH_2OH+C_2H_5OH$$

On réalise cette réaction en faisant agir du sodium métallique sur une solution alcoolique (éthylique ou butylique) de l'ester. Depuis peu, on effectue la réduction par l'hydrogène gazeux sous pression, en présence d'*éponge de nickel* comme catalyseur (alliage de nickel et d'aluminium traité par une solution de soude caustique: *nickel Raney*).

118. Quelques esters d'acides carboxyliques. De nombreux esters, comme on l'a déjà dit, ont une odeur fruitée agréable.

Esters formiques. Le formiate d'éthyle $H-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OC_2H_5}$ bout à 55°; il a une odeur de rhum.

Esters acétiques. L'acétate d'éthyle est un liquide d'odeur fraîche qui bout à 77°, peu soluble dans l'eau. Il est très utilisé comme réactif et comme solvant. Ainsi qu'on l'a montré plus haut, l'acétate d'éthyle peut être préparé à partir de l'aldéhyde acétique sous l'action d'alcoolates d'aluminium (réaction de Tichtchenko).

L'*acétate d'isoamyle* $CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OC_5H_{11}}$, à l'odeur de poire, bout à 139°. Il est employé en grandes quantités comme dissolvant dans la préparation des vernis.

Esters butyriques. Le butyrate d'éthyle $C_3H_7-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OC_2H_5}$, à l'odeur d'abricot, bout à 121°. Le butyrate de butyle $C_3H_7-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OC_4H_9}$ a une odeur d'ananas.

L'*ester isovalérique* de l'alcool isoamylique a une odeur de pomme.

Les esters énumérés ci-dessus servent à la fabrication d'essences de fruit artificielles très utilisées dans la production de confiseries et de parfums synthétiques.

119. Cires. Les cires sont des mélanges d'esters d'acides gras supérieurs et de monoalcools lourds. En outre, elles peuvent contenir des alcools et des acides lourds à l'état libre, ainsi que des hydrocarbures supérieurs.

La cire d'abeille se compose essentielement de palmitate de myricyle $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$; en outre, elle renferme 10 à 14% d'acide cérotique $C_{25}H_{51}COOH$ et 12 à 17% d'hydrocarbures.

Le *blanc de baleine* (*spermaceti*) est un corps solide extrait d'un liquide huileux se trouvant dans les sinus crâniens du cachalot; il est consitué essentiellement de palmitate de cétyle

$$C_{15}H_{31}C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OC_{16}H_{33}\end{matrix}$$

120. Graisses. Les graisses sont très abondantes, tant dans les organismes vivants que chez les plantes. Comme on l'a déjà signalé, elles sont les esters d'un trialcool, le glycérol, et de différents acides, essentiellement stéarique, palmitique, oléique, linoléique et linolénique. Ceci est confirmé par leur dissociation en glycérol et acides suivie de leur synthèse à partir des produits obtenus.

La structure des graisses fut établie au début du XIX[e] siècle par Chevreul. En traitant les graisses végétales et animales par un alcali, il remarqua que le poids des produits obtenus lors de la saponification des graisses surpassait d'environ 5% le poids de la graisse initiale, le poids du carbone restait inchangé et les poids d'oxygène et d'hydrogène augmentaient dans le même rapport que celui de l'oxygène à l'hydrogène dans l'eau. Il en conclut que la saponification des graisses s'accompagnait de fixation d'eau.

En dissociant des graisses, Chevreul prépara trois acides: deux solides (acides stéarique et margarique) et un liquide (acide oléique).

Dans certaines graisses (par exemple dans le beurre et les huiles de ricin) Chevreul trouva d'autres acides en plus des trois mentionnés: il découvrit ainsi les acides butyrique, caproïque et caprique. Quant à l'acide margarique de Chevreul, il s'avéra ultérieurement être un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique, découvert au milieu du XIX[e] siècle.

La première synthèse de graisses fut réalisée par Berthelot en 1854 par chauffage de la glycérol avec des acides en tubes scellés:

$$\begin{matrix} CH_2-O-\,H & HO-CO-C_{17}H_{35} \\ | & \\ CH-O-\,H\;+ & HO-CO-C_{17}H_{35} \\ | & \\ CH_2-O-\,H & HO-CO-C_{17}H_{35} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-O-COC_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-COC_{17}H_{35}+3H_2O \\ | \\ CH_2-O-COC_{17}H_{35} \end{matrix}$$

glycérine — acide stéarique — graisse

Le glycéride de l'acide stéarique est dit tristéarine, celui de l'acide palmitique tripalmitine. La tristéarine et la tripalmitine sont des solides. La trioléine, glycéride de l'acide oléique, est un liquide qui se solidifie à —4°. Les glycérides des acides linoléique et linolénique sont également des liquides.

Les tristéarine, tripalmitine et trioléine sont les composantes essentielles du suif. Plus celui-ci renferme de tristéarine et de tripalmitine, plus il est solide (suif de bœuf et de mouton). Le suif mou (graisse d'oie, saindoux) renferme davantage de trioléine.

Les graisses ont une importance énorme en tant que substances nutritives. Elles occupent la première place dans l'ensemble des aliments pour leur pouvoir calorifique: un gramme de graisse fournit par combustion 9 300 calories. Les graisses ont également une grande importance industrielle, elles constituent la matière première de la stéarine, du savon et de la glycérine.

121. Hydrolyse des graisses. Le traitement industriel des graisses consiste essentiellement en leur hydrolyse, c'est-à-dire en leur dissociation en glycérol et acide:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-COC_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-COC_{17}H_{35}+3H_2O \longrightarrow C_3H_5(OH)_3+3C_{17}H_{35}COOH \\ | \\ CH_2-O-COC_{17}H_{35} \end{array}$$

Ce processus se déroule généralement en présence de catalyseurs tels que les oxydes de certains métaux (calcaire, magnésie, oxyde de zinc) ou des corps organiques spécialement élaborés. Parmi ces derniers, on utilise beaucoup le « contact de Pétrov » obtenu en traitant certaines huiles de pétrole par l'acide sulfurique.

Le *contact de Pétrov* est un liquide dense transparent, de couleur allant du jaune foncé au brun tirant sur le bleu. Il renferme environ 40% d'acides naphtalènesulfoniques, 15% d'huile de vaseline, un peu d'acide sulfurique libre et d'eau. Le contact de Pétrov émulsionne les graisses, augmentant ainsi leur surface de contact avec le liquide mouillant et il accélère la réaction.

L'hydrolyse des graisses dans l'organisme vivant (lipolyse) s'effectue sous l'action d'une enzyme particulière: la *lipase* qui est sécrétée par le pancréas et se trouve dans le suc gastrique et intestinal, le sang, etc. Sous son action, les graisses se dissocient dans l'intestin en glycérol et en acides que l'organisme retransforme en graisses. La lipase se trouve dans de nombreuses plantes. Les graines de ricin en sont particulièrement riches et on les utilise pour la saponification industrielle des graisses.

La saponification s'effectue entre 10 et 40°; la graisse se transforme alors en émulsion. On mélange la graisse à une petite quantité d'eau, on agite l'ensemble en y insufflant de l'air, et on ajoute

l'émulsion tirée des graines de ricin ainsi qu'une faible quantité de sulfate de manganèse comme activateur de la lipase. En deux jours environ, la saponification est quasi totale.

La lipase dissocie non seulement les graisses mais presque tous les autres esters.

122. Production de la stéarine et savonnerie. La matière première de la production de stéarine est composée de graisses solides dont l'hydrolyse par l'acide sulfurique fournit essentiellement les acides stéarique, palmitique et oléique. Ces acides, préalablement purifiés par entraînement à la vapeur d'eau, sont enveloppés dans des serviettes de tissu grossier et placés dans une presse hydraulique. Sous la pression, l'acide oléique liquide est expulsé et il reste dans les serviettes un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique. La masse ainsi obtenue est appelée *stéarine*, elle sert à produire des bougies.

L'acide oléique est transformé en savon.

En savonnerie, la saponification est réalisée à l'aide d'alcalis. Les graisses sont ainsi dissociées en glycérol et en savons, c'est-à-dire en sels sodiques ou potassiques d'acides macromoléculaires:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-COC_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-COC_{17}H_{35}+3NaOH \longrightarrow C_3H_5(OH)_3+3C_{17}H_{35}COONa \\ | \\ CH_2-O-COC_{17}H_{35} \end{array}$$

tristéarine glycérine savon

Pour la production du savon, on utilise des graisses très diverses : suif, huiles de chènevis et de coton, etc. L'acide oléique, résidu de la production de stéarine, joue un rôle important en savonnerie.

Dans quelques usines, le savon est produit suivant un autre procédé. On effectue d'abord la dissociation de la graisse en glycérol et en acides, traités ensuite par de l'hydrogénocarbonate de sodium :

$$2C_{17}H_{35}COOH+Na_2CO_3 \longrightarrow 2C_{17}H_{35}COONa+H_2O+CO_2$$

Ce procédé permet d'obtenir du glycérol très pur et de remplacer la soude caustique par de l'hydrogénocarbonate de sodium moins coûteux.

123. Huiles végétales. Les graisses végétales, solides ou liquides, sont appelées *huiles*. Les huiles solides (huiles de palme, de coco) se caractérisent par leur forte teneur en tristéarine et en tripalmitine. Les huiles liquides se composent par contre essentiellement de glycérides d'acides non saturés: oléique, linoléique ou linolénique. Selon leur comportement à l'air, les huiles liquides se divisent en huiles siccatives, semi-siccatives et non siccatives.

Les *huiles non siccatives* (huiles d'olive, d'amande) se composent essentiellement de trioléine. Au stockage, surtout à la lumière

elles prennent une odeur âcre, on dit qu'elles rancissent. Ce phénomène, dû à des microorganismes, est une dissociation de la graisse en glycérol et en acides saturés et non saturés. Les acides non saturés, en s'oxydant, se dissocient en aldéhydes et en acides à chaîne plus courte. Les acides saturés, sous l'action des microorganismes, se dissocient en formant des cétones dont certaines, la méthylheptylcétone par exemple, se distinguent par une odeur rance désagréable. La dissociation des acides est conforme au schéma de la β-oxydation (le carbone oxydé se trouvant en β du groupe carboxyle) :

$$CH_3-(CH_2)_4-\overset{\beta}{C}H_2-CH_2-COOH \xrightarrow{+O_2}$$

$$\longrightarrow CH_3-(CH_2)_4-CO-CH_2-\boxed{COO}H \xrightarrow{CO_2} \underset{\text{méthylamylcétone}}{CH_3-(CH_2)_4-CO-CH_3}$$

Les *huiles siccatives* (huiles de lin, de chanvre) se composent essentiellement des glycérides d'acide linoléique et d'acide linolénique. A la lumière et à l'air, surtout en couche mince, ces huiles sèchent en formant une pellicule élastique solide. En séchant, elles fixent l'oxygène ; leur température s'élève alors au point qu'un chiffon imbibé peut s'enflammer spontanément. Le poids de l'huile augmente de 11 à 18% en moyenne au séchage. L'huile de lin oxydée et polymérisée est la *linoxyne*, masse brune, dense et élastique qu'on utilise dans la production de linoléum, lincrusta et toile cirée.

Les *huiles semi-siccatives* (huiles de tournesol, de coton) se différencient des huiles siccatives par leur faible teneur en acide linolénique, et des huiles non siccatives par leur forte teneur en acide linoléique.

Tableau 11

Composition de quelques graisses et huiles

Nom	Teneur, %			
	tristéarine et tripalmitine	trioléine	trilinoléine	autres glycérides
Suif de bœuf	75	25	0	0
Beurre (renferme un peu de glycéride d'acide butyrique)	53	39	0	8
Huile d'olive	25	70	5	0
Huile de coton	25	25	47	3
Huile de tournesol	6,5	33	58	2,5
Huile de lin	8	18	30	44
Huile de chanvre	0	15	70	15

On détermine le taux d'insaturation de la graisse ou de l'huile d'après la quantité de brome ou d'iode absorbée par une quantité donnée de corps. En pratique, on utilise l'iode, mais puisque la fixation directe de l'iode sur la double liaison ne s'observe que très rarement, on effectue cette réaction dans une solution alcoolique de sublimé.

Le taux d'insaturation s'exprime par ce qu'on appelle *indice d'iode*, c'est-à-dire le nombre de grammes d'iode fixés par 100 g de graisse. Il est évident que ce nombre est fonction des glycérides non saturés contenus dans la graisse ou l'huile.

Citons les indices d'iode de quelques graisses et huiles:

Suif de bœuf . . .	35-40	Huile de tournesol . .	129-136
Saindoux	48-64	Huile de chènevis . .	145-162
Huile d'olive . . .	77-91	Huile de lin	175-201
Huile de coton . . .	104-116		

Les huiles siccatives sont utilisées en grande quantité dans la fabrication des *vernis*. Pour obtenir ces vernis, on chauffe l'huile de lin en présence de catalyseurs dits *siccatifs*. Comme tels, on choisit des sels de manganèse, de plomb ou de cobalt de certains acides (huile de lin ou colophane). L'un des procédés d'obtention des siccatifs consiste à chauffer l'huile de lin, la colophane ou les acides pétroliers avec une quantité donnée de minium Pb_3O_4, de dioxyde de manganèse MnO_2 ou d'acétate de cobalt $(CH_3COO)_2Co$. En général, les siccatifs sont utilisés sous forme de solutions dans les huiles de pétrole.

124. Hydrogénation des graisses. Les huiles végétales liquides sont essentiellement constituées des glycérides des acides oléique, linoléique et linolénique et ne renferment qu'une faible quantité de tripalmitine et de tristéarine.

Les chimistes ont cherché depuis longtemps à transformer les huiles végétales liquides en graisses solides industrielles et à consommation alimentaire. Ce problème fut résolu au début du XXe siècle, et actuellement, la transformation des huiles végétales (et de l'huile de baleine) en graisses solides constitue tout un domaine industriel.

Le procédé appelé hydrogénation des graisses consiste en la transformation de glycérides liquides d'acides non saturés en glycérides solides d'acides saturés. La fixation de l'hydrogène s'effectue facilement sous pression, en présence de certains catalyseurs (en général, du nickel finement divisé) : on insuffle l'hydrogène (fig. 48) dans l'huile végétale chauffée dans un autoclave, contenant un catalyseur en suspension. Pour éliminer le catalyseur, le produit

obtenu est filtré à chaud, sous pression, à travers une toile et on le verse dans des fûts où il se solidifie. Ce produit est appelé « huile hydrogénée » * (solidifiée). Ce procédé pratique d'hydrogénation des graisses fut mis au point pour la première fois par S. Fokine (1865-1917).

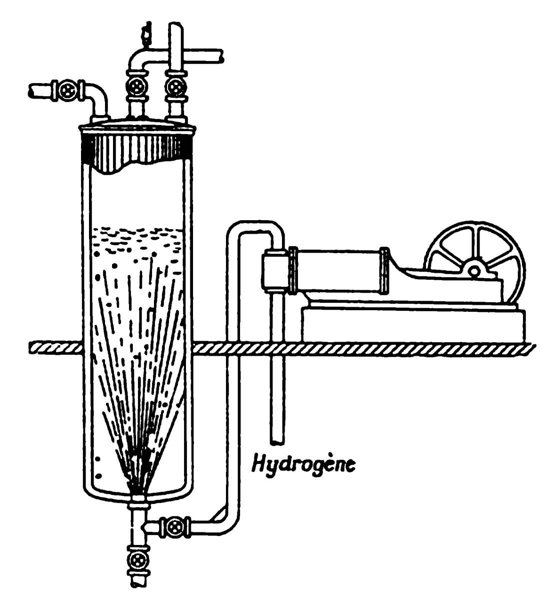


Fig. 48. Appareil d'hydrogénation des graisses

De certaines espèces d'huiles végétales, on tire des graisses qui, émulsionnées dans des appareils spéciaux avec de l'huile végétale et du lait, deviennent des produits alimentaires (margarine).

125. **Acides gras synthétiques.** Afin de remplacer les graisses alimentaires dans la fabrication des savons, on a mis au point un procédé de préparation industrielle à partir de paraffine d'acides carboxyliques ayant 10 à 20 carbones dans la chaîne. La paraffine solide est un mélange d'hydrocarbures saturés de composition $CH_3—(CH_2)_n—CH_3$ où $n = 18$ à 38. L'oxydation se fait par l'air, à 100-120°, en présence d'un catalyseur, le permanganate de potassium par exemple. Dans ces conditions, il se produit une rupture de la chaîne carbonée et une oxydation des groupements CH_3 extrêmes en carboxyles. Théoriquement, la rupture de la chaîne peut se produire à n'importe quel endroit et l'oxydation donne toujours l'ensemble des acides (de l'acide formique au $CH_3(CH_2)_{38}—COOH$).

* Il n'existe pas d'équivalent français du terme russe « salomas ». (*N.d.T.*)

Pratiquement, on tente d'obtenir le plus grand rendement possible d'acides pouvant servir à la préparation du savon (à 10-20 carbones).

La principale réaction de ce processus se déroule suivant l'équation :

$$CH_3-(CH_2)_n-(CH_2)_m-CH_3+2^1/_2O_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3-(CH_2)_{n-1}-COOH+CH_3-(CH_2)_{m-1}-COOH+H_2O$$

L'oxydation s'effectue dans des colonnes verticales remplies de paraffine fondue. On insuffle l'air par le bas dans la masse de paraffine. Par le haut on ajoute constamment de faibles quantités de permanganate de potassium. Pour éviter la formation de produits indésirables, on arrête le processus après l'oxydation de 40% de paraffine. On lave à l'eau froide les acides inférieurs ainsi formés (formique, acétique, etc.) et on traite les produits de la réaction par une solution alcaline; les sels des acides gras passent en solution et sont séparés de la paraffine non oxydée. Le mélange d'acides gras est acidifié avec de l'acide sulfurique, puis fractionné par distillation dans le vide.

Les acides gras synthétiques conviennent tout aussi bien à la préparation du savon que les acides provenant de graisses végétales ou animales dont ils diffèrent seulement par le nombre de carbones. Les acides naturels contiennent toujours dans leur molécule un nombre pair de carbones, les acides synthétiques présentant un mélange à parties à peu près égales d'acides à nombre d'atomes pairs et impairs.

CHLORURES D'ACIDES

126. Structure et préparaton des chlorures d'acides. En substituant un halogène au hydroxyle des alcools, on obtient des halogénures d'alcoyle (p. 133). De même que l'hydroxyle des alcools, l'hydroxyle du groupe carboxyle

$$-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

peut être remplacé par un halogène. Il en résulte des halogénures d'acides dont les plus importants sont les chlorures d'acides. *Les chlorures d'acides carboxyliques peuvent donc être considérés comme les produits du remplacement de l'hydroxyle des acides carboxyliques par un chlore.*

Citons deux chlorures d'acide : le chlorure d'acide acétique ou chlorure d'acétyle CH_3COCl et le chlorure d'acide propionique ou chlorure de propionyle C_2H_5COCl. La structure des chlorures

de monoacides peut se traduire par la formule générale:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix}$$

Les chlorures d'acide sont obtenus par action du pentachlorure ou du trichlorure de phosphore sur les acides carboxyliques:

$$\underset{\text{acide acétique}}{3CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH} + PCl_3 \rightarrow \underset{\text{chlorure d'acétyle}}{3CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl} + \underset{\text{acide phosphoreux}}{H_3PO_3}$$

La fig. 49 représente l'appareil de préparation du chlorure d'acétyle en laboratoire. Dans un ballon à fond rond muni d'une tubulure latérale, on place 50 g d'acide acétique anhydre, et on verse, dans l'ampoule à robinet placée au-dessus du ballon, 40 g de trichlorure de phosphore. On met le ballon dans un bain-marie et on le relie à un réfrigérant tubulaire qui communique avec une fiole réceptrice. On verse le trichlorure de phosphore goutte à goutte

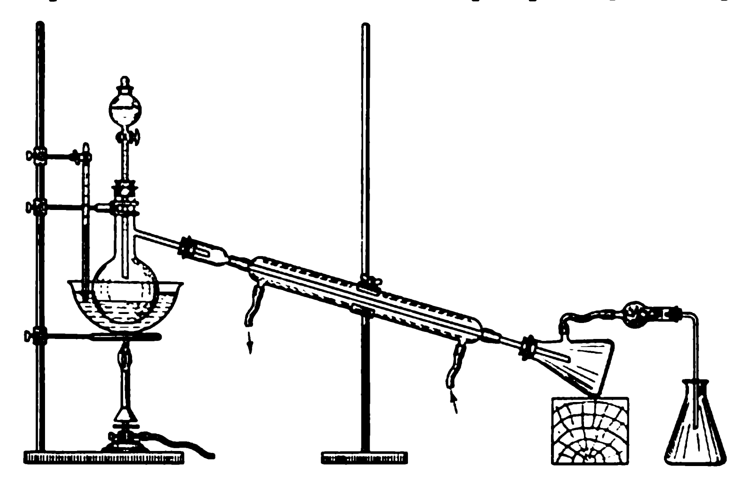


Fig. 49. Appareil de préparation du chlorure d'acétyle en laboratoire

dans le ballon refroidi par l'eau. Puis on chauffe le bain-marie pour entraîner le chlorure d'acétyle formé (Eb. 55°) dans la fiole réceptrice.

Pour empêcher l'interaction du chlorure d'acétyle et de l'humidité de l'air, on relie la fiole réceptrice à un tube rempli de chlorure de calcium.

127. Propriétés des chlorures d'acides. Les premiers termes de la série homologue sont des liquides plus lourds que l'eau; leurs vapeurs ont une odeur piquante et irritent les muqueuses du nez et des yeux.

La caractéristique essentielle des chlorures d'acide est l'extrême mobilité de leur chlore. Ainsi sont-ils décomposés très rapidement, même par l'eau froide, en acide acétique et chlorure d'hydrogène:

$$CH_3CO-\boxed{Cl+H}-OH \longrightarrow CH_3COOH+HCl$$

Les chlorures d'acides volatils fument à l'air ce qui provient du fait que leurs vapeurs, réagissant avec l'humidité de l'air suivant l'équation précédente, forment un brouillard de gouttelettes d'acides chlorhydrique et organique.

Les chlorures d'acides lourds sont moins sensibles à l'action de l'eau.

Avec les alcools, les chlorures d'acides forment des esters:

$$CH_3CO-\boxed{Cl+H}-O-C_2H_5 \longrightarrow \underset{\text{acétate d'éthyle}}{CH_3CO-O-C_2H_5} + HCl$$

ANHYDRIDES D'ACIDES

128. Structure et préparation des anhydrides d'acides. Il existe des corps qui peuvent être considérés comme résultant de l'élimination d'une molécule d'eau des hydroxyles des groupes carboxyles de deux molécules d'acide carboxylique. Ces corps sont dits anhydrides d'acides:

$$\begin{matrix} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-H\end{matrix} \\ CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O-H \\ \searrow O\end{matrix} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow \end{matrix} \\ \qquad\qquad O \\ CH_3-C\begin{matrix}\nearrow \\ \searrow O\end{matrix} \end{matrix} + H_2O$$

acide acétique — anhydride acétique

ou sous une forme générale:

$$\begin{matrix} R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \\ R-C\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow O\end{matrix} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow \end{matrix} \\ \qquad\quad O \\ R-C\begin{matrix}\nearrow \\ \searrow O\end{matrix} \end{matrix} + H_2O$$

acide — anhydride

Cette réaction peut être effectuée par le passage de vapeurs d'acides sur certains catalyseurs.

Un procédé de préparation des anhydrides confirmant leur structure est l'action des chlorures d'acides sur le sel sodique de l'acide :

$$\underset{\text{acétate de sodium}}{CH_3CO-O-Na} + \underset{\text{chlorure d'acétyle}}{Cl-COCH_3} \longrightarrow \underset{\text{anhydride acétique}}{\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O} + NaCl$$

C'est par cette réaction que Gerhardt prépara en 1852 pour la première fois des anhydrides de monoacides.

129. Propriétés des anhydrides d'acides. Les premiers termes inférieurs de la série homologue sont des liquides insolubles dans l'eau, d'odeur piquante.

Par leurs propriétés chimiques les anhydrides sont analogues aux chlorures d'acides. Cependant, les réactions des anhydrides, en particulier avec l'eau, sont moins énergiques que celles des chlorures d'acides. Ainsi, les anhydrides ne sont rapidement dissociés par l'eau qu'à chaud :

$$\underset{\text{anhydride acétique}}{(CH_3CO)_2O} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{acide acétique}}{2CH_3COOH}$$

La réaction est plus rapide avec les alcalis :

$$(CH_3CO)_2O + 2NaOH \longrightarrow 2CH_3COONa + H_2O$$

Avec les alcools, les anhydrides forment des esters :

$$(CH_3CO)_2O + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$$

L'*anhydride acétique* est un liquide plus lourd que l'eau (Eb. 140°). On l'utilise en grande quantité dans la production de rayonne.

L'*anhydride formique* n'existe pas : lorsqu'on essaie de le préparer, il se décompose dès sa formation en CO et H_2O.

AMIDES

130. Structure et préparation des amides. *On appelle amides les produits du remplacement de l'hydroxyle des acides carboxyliques par le résidu de l'ammoniac, le groupe aminé* NH_2.

$H-CO-NH_2$	amide de l'acide formique (formamide)
$H-CO-N(CH_3)_2$	diméthylformamide
$CH_3-CO-NH_2$	amide de l'acide acétique (acétamide)
$C_2H_5-CO-NH_2$	» » » propionique
$C_3H_7-CO-NH_2$	» » » butyrique

La formule générale des amides est :

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NH_2\end{matrix}$$

On peut obtenir des amides par action de l'ammoniac sur d'autres dérivés d'acides organiques :

a) *Chlorures* :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\boxed{Cl+H}-NH_2 \longrightarrow CH_3CONH_2+HCl$$

b) *Anhydrides* :

$$\begin{matrix}CH_3-CO \\ CH_3-CO\end{matrix}\!\!>O+H-NH_2 \longrightarrow CH_3CONH_2+CH_3COOH$$

c) *Esters* :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\boxed{O-C_2H_5+H}-NH_2 \longrightarrow CH_3CONH_2+C_2H_5OH$$

On peut aussi obtenir des amides en chauffant les sels ammoniacaux d'acides carboxyliques :

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3CONH_2+H_2O$$

et par hydrolyse partielle des nitriles :

$$C_2H_5-C\equiv N + H_2O \longrightarrow C_2H_5-CO-NH_2$$

131. Propriétés des amides. Les amides, à l'exception de la formamide qui est liquide, sont des corps cristallisés. A la différence de l'ammoniac, ce sont des bases faibles, ne formant de sels qu'avec les acides forts ($CH_3CONH_2 \cdot HCl$ par exemple), sels facilement hydrolysables par l'eau. L'hydrogène du groupe aminé des amides peut être remplacé par un métal ; ainsi on trouve le composé $(CH_3CONH)_2Hg$.

Portés à ébullition avec l'eau en présence d'acides ou de bases, les amides donnent l'ammoniac et l'acide correspondant :

$$CH_3CO-\boxed{NH_2+H}-OH \longrightarrow CH_3COOH + NH_3$$

L'action de l'acide nitreux sur les amides provoque un dégagement d'azote et la formation d'acide carboxylique :

$$R-CONH_2+HONO \longrightarrow RCOOH+N_2+H_2O$$

132. Dérivés d'acides et radical acide. La structure des acides organiques se traduit par la formule :

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

Les *esters* peuvent être considérés comme des produits résultant du remplacement de l'hydrogène hydroxylé d'un acide par un radical hydrocarbure (formule I).

Les *chlorures d'acides* proviennent de la substitution du chlore à l'hydroxyle (formule II).

Les *anhydrides d'acides* se forment par élimination d'une molécule d'eau des hydroxyles de deux molécules d'acides (formule III).

Les *amides* résultent du remplacement de l'hydroxyle acide par un groupe aminé (formule IV).

Il est enfin évident que la structure des *sels* peut se traduire par a formule V (où Me est un métal).

$$\underset{\text{I}}{R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-R'\end{matrix}} \qquad \underset{\text{II}}{R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow Cl\end{matrix}} \qquad \underset{\text{III}}{\begin{matrix}R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow \end{matrix} \\ \qquad O \\ R-C\begin{matrix}\nearrow \\ \searrow O\end{matrix}\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{IV}}{R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NH_2\end{matrix}} \qquad \underset{\text{V}}{R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-Me\end{matrix}}$$

Ainsi, tous ces corps proviennent des acides par modification de l'hydroxyle, le groupement d'atomes R—CO— restant inchangé. Ils sont appelés *dérivés d'acides*, la partie invariable de la molécule étant nommée *radical acide* ou *acyle.*

Le radical acide de l'acide formique H—CO— est dit *formyle*; celui de l'acide acétique CH_3—CO— *acétyle*; celui de l'acide propionique C_2H_5 — CO— *propionyle*; celui de l'acide butyrique C_3H_7—CO— *butyryle*, etc.

ACIDES DICARBOXYLIQUES
DIACIDES SATURÉS $C_nH_{2n}(COOH)_2$

133. Structure des diacides saturés. Citons quelques diacides saturés :

HOOC—COOH
acide oxalique

HOOC—CH_2—COOH
acide malonique

HOOC—CH_2—CH_2—COOH
acide succinique

HOOC—CH_2—CH_2—CH_2—COOH
acide glutarique

La série homologue des diacides saturés peut être exprimée par la formule générale

$$C_nH_{2n}(COOH)_2$$

Si $n = 0$, on obtient le premier terme de la série homologue. Les premiers termes sont doués généralement de propriétés particulières.

Les plus importants des acides de cette série sont ceux dans lesquels les groupes fonctionnels se trouvent aux extrémités d'une chaîne carbonée normale, c'est-à-dire les acides de structure $HOOC-(CH_2)_n-COOH$.

En remplaçant les hydrogènes de groupes méthylènes par des radicaux alcoyles, on peut obtenir des diacides à chaîne ramifiée. Ainsi, à partir de l'acide malonique, on forme une série d'acides qui sont ses homologues directs:

$$HOOC-CH_2-COOH$$

acide malonique

acide méthylmalonique	acide éthylmalonique	acide diméthylmalonique
$HOOC-CH(CH_3)-COOH$	$HOOC-CH(C_2H_5)-COOH$	$HOOC-C(CH_3)_2-COOH$

On peut constituer des séries analogues à partir des acides succinique, glutarique, etc.

134. Propriétés physiques et chimiques des diacides saturés. Les propriétés physiques de quelques diacides sont données au *Tableau 12*.

Les diacides saturés sont des solides cristallisés. Comme on l'a vu pour les monoacides (p. 208), les diacides saturés à nombre pair de carbones ont des points de fusion plus élevés que leurs homologues voisins à nombre impair de carbones dont par contre la solubilité dans l'eau est bien supérieure à celle des acides à nombre pair de carbones, cette solubilité diminuant lorsque la longueur de la chaîne croît.

Les diacides donnent lieu à deux ionisations successives:

$$HOOC-COOH \rightleftarrows [HOOC-COO]^- + H^+$$

$$[HOOC-COO]^- \rightleftarrows [OOC-COO]^{--} + H^+$$

Ils sont plus forts que les monoacides correspondants. L'acide oxalique a une constante de dissociation particulièrement élevée.

La constante de dissociation des diacides diminue en fonction de l'accroissement de leur poids moléculaire.

Tableau 12

Propriétés physiques des diacides

Acide	Formule	Point de fusion du corps anhydre °C	Solubilité en g par 100 g d'eau à 20°	Constante de dissociation électrolytique primaire
Oxalique	HOOC—COOH	189,5	8,6	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Malonique	HOOC—CH_2—COOH	130,3	73,5	$1,58 \cdot 10^{-3}$
Succinique	HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	182,8	5,8	$6,65 \cdot 10^{-5}$
Glutarique	HOOC—$(CH_2)_3$—COOH	97,5	63,9	$4,75 \cdot 10^{-5}$
Adipique	HOOC—$(CH_2)_4$—COOH	153	1,5	$3,71 \cdot 10^{-5}$
Pimélique	HOOC—$(CH_2)_5$—COOH	105,5	5,0	$3,49 \cdot 10^{-5}$
Subérique	HOOC—$(CH_2)_6$—COOH	140	0,16	$2,99 \cdot 10^{-5}$
Azélaïque	HOOC—$(CH_2)_7$—COOH	107,5	0,24	$2,53 \cdot 10^{-5}$
Sébacique	HOOC—$(CH_2)_8$—COOH	134,5	0,10	$2,38 \cdot 10^{-5}$

Les diacides renferment deux groupes carboxyles, ils fournissent donc deux séries de dérivés : sels neutres et acides, esters neutres et acides :

$$CH_2\begin{cases}COOH\\COOC_2H_5\end{cases} \qquad CH_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

ester malonique acide — ester malonique neutre

A chaud, les acides oxalique et malonique libèrent CO_2 :

$$H\boxed{OOC}—COOH \longrightarrow HCOOH + CO_2$$

$$H\boxed{OOC}—CH_2—COOH \longrightarrow CH_3COOH + CO_2$$

Les diacides à quatre et cinq carbones (acides succinique et glutarique) se déshydratent à chaud en formant des anhydrides cycliques internes :

$$\begin{array}{l}CH_2—C(=O)—O—\boxed{H}\\ |\\ CH_2—C(=O)—\boxed{O—H}\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2—C(=O)\\ |\qquad\quad\ \ \rangle O\\ CH_2—C(=O)\end{array} + H_2O$$

acide succinique — anhydride succinique

$$CH_2\begin{cases} CH_2-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-H \end{matrix} \\ CH_2-C\begin{matrix} \nearrow O-H \\ \searrow O \end{matrix} \end{cases} \longrightarrow CH_2\begin{cases} CH_2-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow \end{matrix} \\ CH_2-C\begin{matrix} \nearrow \\ \searrow O \end{matrix} \end{cases} O + H_2O$$

acide glutarique — anhydride glutarique

Dans ces anhydrides, les chaînes de quatre ou cinq carbones se ferment par un oxygène.

L'aptitude des acides succinique et glutarique à former des anhydrides cycliques s'explique facilement à l'aide du modèle tétraédrique de Van't Hoff. Lorsque les carbones sont disposés sous la forme « bateau» (fig. 24,*a* et *b*, p. 151), les maillons terminaux des chaînes de quatre et surtout cinq atomes sont très proches. Si les extrémités de ces chaînes portent des hydroxyles (ce qui est le cas des acides succinique et glutarique par exemple), l'oxygène, dont les liaisons de valence forment un certain angle (p. 64) boucle facilement le cycle.

135. Acide oxalique. L'acide oxalique (éthanedioïque) HOOC—COOH, le plus simple des diacides, est très répandu dans la nature : son sel de potassium HOOC—COOK se trouve dans l'oseille domestique et sauvage, et l'oxalate de calcium $(COO)_2Ca$ est contenu dans de nombreuses plantes.

Comme l'acide formique, l'acide oxalique, en tant que premier terme de la série homologue, se distingue des autres acides par sa structure et son caractère chimique. En effet, tous les acides carboxyliques (acétique, propionique, stéarique, etc.) peuvent être considérés comme des dérivés d'hydrocarbure dont l'hydrogène est remplacé par un carboxyle. Par contre, l'acide formique est un composé de carboxyle et d'hydrogène et l'acide oxalique doit être considéré comme deux carboxyles liés l'un à l'autre. Les acides formique et oxalique ont beaucoup de propriétés communes.

L'acide oxalique cristallise avec deux molécules d'eau $C_2H_2O_4 \times \times 2H_2O$; on peut l'obtenir sous forme de cristaux anhydres hygroscopiques.

Chauffé rapidement, il se décompose :

$$HOOC-COOH-\begin{cases} \rightarrow CO_2 + HCOOH \\ \rightarrow CO_2 + CO + H_2O \end{cases}$$

Si le chauffage est effectué en présence d'acide sulfurique, la réaction ne donne que de H_2O, CO_2 et CO.

La propriété caractéristique de l'acide oxalique est sa tendance à l'oxydation. On obtient alors de gaz carbonique et d'eau.

L'acide oxalique se forme lors de l'oxydation de nombreux corps organiques.

L'un des procédés de sa préparation industrielle consiste à oxyder le sucre par l'acide nitrique en présence de vanadium (catalyseur) :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12HNO_3 + H_2O \rightarrow 6HOOC-COOH \cdot 2H_2O + 12NO$$

L'acide oxalique est un acide assez fort dont la constante de dissociation électrolytique est environ 2 000 fois supérieure à celle de l'acide acétique.

L'acide oxalique et ses sels (*oxalates*) sont utilisés dans les procédés d'impression à l'indienne et en blanchisserie pour éliminer les taches de rouille du linge.

136. Acide malonique (propanedioïque). L'acide malonique $HOOC-CH_2-COOH$ se trouve à l'état naturel dans le jus de navet. On le synthétise en traitant l'acide acétique par du chlore, ce qui donne l'acide monochloracétique :

$$Cl-\boxed{Cl+H}-CH_2COOH \rightarrow ClCH_2COOH + HCl$$

Par action de l'acide monochloracétique sur le cyanure de potassium on obtient l'acide cyanacétique :

$$CH_2\begin{cases} COOH \\ \boxed{Cl+K}-CN \end{cases} \rightarrow CH_2\begin{cases} COOH \\ C\equiv N \end{cases} + KCl$$

qui, saponifié, se transforme en acide malonique :

$$CH_2\begin{cases} COOH \\ C\equiv N \end{cases} + 2H_2O \rightarrow CH_2\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} + NH_3$$

Chauffé à une température légèrement supérieure à son point de fusion, l'acide malonique se décarboxyle et se transforme en acide acétique :

$$CH_2\begin{cases} COOH \\ \boxed{COO}H \end{cases} \rightarrow CH_3COOH + CO_2$$

De même les acides alcoylmaloniques, chauffés au-dessus de leur point de fusion, libèrent CO_2 en se transformant en acides alcoylacétiques ; ainsi, l'acide méthylmalonique donne l'acide méthylacétique (propionique) :

$$CH_3-CH\begin{cases} COOH \\ \boxed{COO}H \end{cases} \rightarrow CH_3CH_2COOH + CO_2$$

L'acide méthyléthylmalonique se transforme en acide méthyléthylacétique, un des isomères de l'acide valérique:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COOH \\ \boxed{COO}H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH-COOH+CO_2$$

Sous une forme générale, cette transformation peut s'exprimer par les équations:

$$R-CH\!<\!\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow R-CH_2COOH+CO_2$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-COOH+CO_2$$

Le carboxyle accroît l'affinité réactionnelle des hydrogènes du carbon voisin. Dans l'acide malonique et ses esters la mobilité des hydrogènes de CH_2 liés à deux carboxyles est surtout élevée: ces hydrogènes sont facilement remplacés par un halogène:

$$\begin{matrix} HOOC \\ HOOC \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \xrightarrow{+Br_2} \begin{matrix} HOOC \\ HOOC \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix} + HBr$$

Par action des anhydrides on obtient des acides non saturés:

$$R-CH=O+H_2C(COOH)_2 \longrightarrow H_2O+R-CH=C(COOH)_2$$
$$R-CH=C(COOH)_2 \longrightarrow CO_2+R-CH=CH-COOH$$

137. Synthèses réalisées à l'aide de l'ester malonique. Le plus important des dérivés de l'acide malonique est son ester diéthylique, souvent appelé *ester malonique* (malonate d'éthyle):

$$CH_2\!<\!\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

C'est un liquide à odeur fruitée (Eb. 199°). L'ester malonique est très employé en laboratoire comme agent de synthèse.

Une propriété remarquable de ce composé est que l'hydrogène de son groupe methylène est remplaçable par un sodium, avec formation d'ester sodomalonique:

$$Na-\overset{\diagup COOC_2H_5}{\underset{\diagdown COOC_2H_5}{C}}-H$$

Pour préparer cet ester, on utilise l'éthylate de sodium.

L'action des halogénures d'alcoyle sur l'ester sodomalonique donne des esters maloniques substitués:

$$C_2H_5-\boxed{I+Na}-CH\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} \rightarrow C_2H_5-CH\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}+NaI$$

éthylmalonate d'éthyle

En saponifiant cet ester par de la potasse caustique, on obtient l'éthylmalonate de potassium:

$$C_2H_5-CH\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}+2KOH \rightarrow C_2H_5-CH\begin{matrix}\diagup COOK\\ \diagdown COOK\end{matrix}+2C_2H_5OH$$

éthylmalonate de potassium

dont il est facile d'extraire l'acide libre:

$$C_2H_5-CH\begin{matrix}\diagup COOK\\ \diagdown COOK\end{matrix}+2HCl \rightarrow C_2H_5-CH\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}+2KCl$$

acide éthylmalonique

A chaud, l'acide éthylmalonique libère CO_2 et donne l'acide butyrique:

$$C_2H_5-CH\begin{matrix}\diagup \boxed{COO}\,H\\ \diagdown COOH\end{matrix} \rightarrow C_2H_5CH_2COOH + CO_2$$

acide butyrique

Dans la molécule d'ester malonique monosubstitué, on peut également remplacer l'hydrogène par un sodium qui permet d'introduire un nouveau radical hydrocarbure.

A titre d'exemple, citons la synthèse de l'acide méthyléthylacétique, un des isomères de l'acide valérique:

$$Na-CH\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{CH_3I} CH_3-CH\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{C_2H_5ONa}$$

$$\rightarrow CH_3-\overset{\diagup COOC_2H_5}{\underset{\diagdown COOC_2H_5}{C}}-Na \xrightarrow{C_2H_5I} CH_3-\overset{\diagup COOC_2H_5}{\underset{\diagdown COOC_2H_5}{C}}-C_2H_5 \xrightarrow{KOH}$$

$$\rightarrow CH_3-\overset{\diagup COOK}{\underset{\diagdown COOK}{C}}-C_2H_5 \xrightarrow{HCl} CH_3-\overset{\diagup \boxed{COO}\,H}{\underset{\diagdown COOH}{C}}-C_2H_5 \rightarrow \begin{matrix}C_2H_5 & & H\\ & C & \\ CH_3 & & COOH\end{matrix}$$

acide méthyléthylacétique

Ainsi, sous une forme générale, la préparation des acides acéti-

ques substitués à partir de l'ester malonique peut s'écrire de la façon suivante:

$$CH_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} \longrightarrow \begin{cases} \to R-CH\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} \to R-CH\begin{cases}\boxed{COO}H\\COOH\end{cases} \to R-CH_2-COOH \\ \to R-C(-R')\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} \to R'-C(-R)\begin{cases}\boxed{COO}H\\COOH\end{cases} \to \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\Big\rangle CH-COOH\end{cases}$$

138. Acide succinique (butanedioïque). L'acide succinique (I) fut d'abord préparé par distillation de l'ambre jaune; on le trouve dans les lignites et dans de nombreuses plantes.

Sa distillation donne l'anhydride succinique (II):

$$\underset{\text{I}}{\begin{matrix}CH_2-COOH\\|\\CH_2-COOH\end{matrix}} \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{II}}{\begin{matrix}CH_2-CO\\|\\CH_2-CO\end{matrix}\Big\rangle O}$$

L'*andydride succinique* est un corps cristallisé (Fus. 120°; Eb. 261°), soluble dans l'eau avec laquelle il ne réagit que lentement à froid en régénérant l'acide succinique.

DIACIDES NON SATURÉS

139. Acides maléique et fumarique (butènedioïques). On trouve l'acide fumarique HOOC—CH=CH—COOH dans une herbe sauvage, « le fumeterre » *, et dans de nombreux champignons. C'est le plus simple des diacides non saturés. Par synthèse, on peut obtenir l'acide maléique de même formule que l'acide fumarique.

Les deux acides se forment par chauffage de l'acide malique:

$$\underset{\text{acide malique}}{\begin{matrix}COOH\\|\\C\langle^{H}_{\boxed{H}}\\|\\C\langle^{\boxed{OH}}_{H}\\|\\COOH\end{matrix}} \longrightarrow \begin{matrix}COOH\\|\\CH\\\|\\CH\\|\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

* *Fumaria officinalis.* (*N.d.T.*)

On obtient d'abord l'acide fumarique en chauffant avec précaution, puis l'acide maléique en chauffant plus fortement.

L'identité de la structure des acides maléique et fumarique est confirmée par le fait qu'ils forment tous deux l'acide succinique par réduction:

$$HOOC-CH{=}CH-COOH + 2H \longrightarrow HOOC-CH_2-CH_2-COOH$$

Malgré leur structure identique, les acides maléique et fumarique ont des propriétés nettement différentes.

L'acide fumarique est un corps cristallisé, qui se sublime à 200° sans fondre et se dissout mal dans l'eau. L'acide maléique fond à 130° et est très soluble dans l'eau, c'est un acide plus fort que l'acide fumarique. Il n'existe pas à l'état naturel.

Chauffé, l'acide maléique se déshydrate en formant l'*anhydride maléique*:

$$\begin{matrix} HC-C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow OH}{}} \\ \Vert \\ HC-C\overset{\nearrow OH}{\underset{\searrow O}{}} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC-C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow}{}} \\ \Vert \qquad\quad O \\ HC-C\overset{\nearrow}{\underset{\searrow O}{}} \end{matrix} + H_2O$$

anhydride maléique

L'anhydride maléique se présente sous forme de cristaux aciculaires (Fus. 52,6°; Éb. 202°). Par hydratation, il se transforme lentement en acide maléique.

On obtient l'anhydride maléique par oxydation partielle de nombreux composés organiques. Industriellement il est préparé par oxydation catalytique du benzène ou des butylènes. Il est utilisé comme matière première pour préparation des « verres organiques » thermoplastiques à base de résine polyester.

Chauffé à 300°, l'acide fumarique se déshydrate en donnant de l'anhydride maléique. L'anhydride fumarique, c'est-à-dire le corps qui par interaction avec l'eau régénérerait l'acide fumarique, est inconnu.

L'acide maléique est instable; en présence de catalyseurs (traces d'iode ou d'acide nitreux par exemple), il se transforme en acide fumarique. La chaleur de combustion de l'acide maléique est supérieure à celle de l'acide fumarique, le passage de l'acide maléique à l'acide fumarique est donc exothermique. Les esters de l'acide maléique se transforment facilement en esters de l'acide fumarique en présence de faibles quantités d'iode.

En présence d'une faible quantité de diéthylamine $(C_2H_5)_2NH$, l'ester diméthylique de l'acide maléique se transforme en ester de l'acide fumarique avec une vitesse voisine de celle d'une réaction

ionique, cette réaction étant exothermique. Ceci montre que l'acide fumarique est un corps plus pauvre en énergie que l'acide maléique.

Le passage de l'acide fumarique à l'acide maléique est endothermique. Il se réalise sous l'action des rayons ultraviolets. Les rapports entre les acides fumarique et maléique sont les mêmes qu'entre les acides crotonique et isocrotonique ou oléique et élaïdique, ce sont des isomères *cis* et *trans*:

acide maléique	acide fumarique
H—C—COOH	H—C—COOH
‖	‖
H—C—COOH	HOOC—C—H

Le choix de la formule attribuée à chacun de ces acides vient du fait que l'acide maléique, en se déshydratant, forme un anhydride

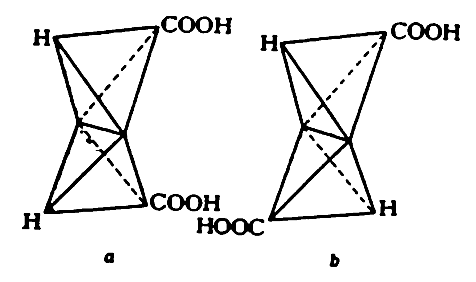


Fig. 50. Stéréo-isomérie des acides maléique et fumarique: *a* — acide maléique; *b* — acide fumarique

interne, alors que l'anhydride de l'acide fumarique est inconnu. Il est évident que la transformation en anhydride cyclique ne peut avoir lieu que si les deux carboxyles se trouvent en position *cis*. Par conséquent, l'acide maléique est l'isomère *cis*, et l'acide fumarique l'isomère *trans*. Cette conclusion est confirmée par les autres propriétés de ces acides.

ACIDES HALOGÉNÉS (acides halogéno-alcanoïques)

140. Structure et procédés d'obtention des acides halogénés. On obtient des acides halogénés en remplaçant dans les acides carboxyliques un ou plusieurs hydrogènes liés à un carbone par un halogène :

$CH_2Cl-COOH$	acide monochloracétique
$CHCl_2-COOH$	acide dichloracétique
CCl_3-COOH	acide trichloracétique

Pour indiquer celui des carbones sur lequel porte la substitution, on désigne ceux-ci par des lettres grecques. Le carbone lié au carboxyle est marqué α (alpha), les carbones suivants β (bêta), γ (gamma), δ (delta), etc.

$\overset{\beta}{C}H_3-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$
acide propionique

$CH_3-CHCl-COOH$
acide α-chloropropionique

CH_2Cl-CH_2-COOH
acide β-chloropropionique

$\overset{\gamma}{C}H_3-\overset{\beta}{C}H_2-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$
acide butyrique

$CH_3-CH_2-CHCl-COOH$
acide α-chlorobutyrique

$CH_3-CHCl-CH_2-COOH$
acide β-chlorobutyrique

$CH_2Cl-CH_2-CH_2-COOH$
acide γ-chlorobutyrique

Les acides α-halogénés peuvent être obtenus par action directe de l'halogène sur les acides :

$$CH_3-COOH+Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl-COOH+HCl$$

La chloration et la bromation des monoacides saturés fut étudiée dès 1868-70 par Markovnikov. Il montra que l'halogénation se produisait en présence de porteurs d'halogène (iode) et conduisait à la substitution de l'hydrogène en α du carboxyle.

Parmi les autres procédés de préparation des acides halogénés, il faut mentionner l'addition d'halogénures d'hydrogène aux acides non saturés. Précisons alors que si la liaison multiple se trouve sur le carbone voisin du carboxyle, l'halogène se fixe sur le carbone en β:

$$\underset{\text{acide crotonique}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH} + HBr \rightarrow \underset{\text{acide } \beta\text{-bromobutyrique}}{CH_3{-}CHBr{-}CH_2{-}COOH}$$

$$\underset{\text{acide acrylique}}{CH_2{=}CH{-}COOH} + HI \rightarrow \underset{\text{acide } \beta\text{-iodopropionique}}{CH_2I{-}CH_2{-}COOH}$$

On voit que, dans ce dernier cas, l'addition ne suit pas la règle de Markovnikov.

141. Propriétés des acides halogénés. Les acides halogénés participent à toutes les réactions caractéristiques des acides carboxyliques. La présence d'un halogène dans une molécule d'acide renforce ses propriétés acides: l'acide acétique est moins fort que l'acide monochloracétique, celui-ci est moins fort que l'acide dichloracétique et l'acide trichloracétique est un acide très fort. Le renforcement des propriétés acides s'explique par le fait que l'atome d'halogène attire non seulement les électrons des atomes voisins, mais aussi ceux des atomes plus éloignés. Le proton peut ainsi se détacher plus aisément de la molécule, la dissociation électrolytique est donc facilitée. L'influence exercée est maximale dans le cas d'un halogène en α, elle diminue lorsque celui-ci s'éloigne du carboxyle.

	Constante de dissociation électrolytique
Acide α-chlorbutyrique	$140\cdot10^{-5}$
» β »	$8,9\cdot10^{-5}$
» γ »	$2,6\cdot10^{-5}$
» butyrique	$1,55\cdot10^{-5}$

L'*acide monochloracétique* est le plus important, du point de vue industriel. On le prépare par chloration de l'acide acétique et on l'utilise en grandes quantités dans la synthèse industrielle de l'indigo et de nombreux autres corps. L'acide monochloracétique est un corps cristallisé incolore, déliquescent à l'air (Fus. 61,5°; Eb. 189°).

Les acides monochloracétique et trichloracétique furent préparés pour la première fois en 1793 par l'académicien russe T. Lovitz.

ACIDES-ALCOOLS (hydroxy-acides, acides hydroxy-alcanoïques)

On appelle acides-alcools des corps dont la molécule renferme à la fois un hydroxyle alcoolique et un carboxyle. On peut citer, par exemple :

Acide hydroxyacétique ou glycolique	$CH_2(OH)-COOH$
Acide α-hydroxypropionique ou lactique	$CH_3-CH(OH)-COOH$
Acide β-hydroxypropionique	$CH_2(OH)-CH_2-COOH$
Acide γ-hydroxybutyrique	$CH_2(OH)-CH_2-CH_2COOH$

D'après la nomenclature de Genève, les noms des acides-alcools se forment par l'adjonction du suffixe *ol* désignant la présence de l'hydroxyle à l'emplacement correspondant de la molécule. Par exemple, l'acide glycolique est l'acide éthanol-oïque; les acides α- et β-hydroxypropioniques sont les acides propanol-2-oïque et propanol-3-oïque. Il est facile de passer du nom à la structure. L'acide 2-méthylpropanol-2-oïque a la formule :

$$\begin{array}{l} CH_3-C(OH)-COOH \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\; CH_3 \end{array}$$

l'acide-2-méthylbutanol-3-oïque

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH(OH)-COOH \\ \qquad\;\; | \\ \qquad CH_3 \end{array}$$

Chez les acides-alcools, on distingue les notions de fonction acide et de fonction alcool : la première est déterminée par le nombre de carboxyles, la seconde par le nombre d'hydroxyles y compris ceux des carboxyles. Ainsi, les acides dont les formules sont données ci-dessus sont des monoacides et des dialcools, alors que l'acide malique $HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH$ est un diacide et un trialcool.

142. Procédés d'obtention et structure des acides-alcools. La présence de carboxyles et hydroxyles chez les acides-alcools permet de les obtenir à partir d'acides ou à partir d'alcools.

1. Oxydation des glycols :

$$\underset{\text{propylèneglycol}}{CH_3-CHOH-CH_2OH} + O_2 \rightarrow \underset{\text{acide lactique}}{CH_3-CHOH-COOH} + H_2O$$

2. Hydrolyse des acides halogénés. En chauffant les acides halogénés avec de l'eau ou des alcalis, on provoque la réaction :

$$CH_2Cl-COOH+H_2O \rightarrow CH_2OH-COOH+HCl$$

3. Oxydation par le permanganate de potassium d'acides renfermant un carbone tertiaire en α du carboxyle :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-COOH \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>COH-COOH$$

acide isobutyrique → acide α-hydroxyisobutyrique

4. β-Oxydation des acides gras (p. 212).
5. A partir des aldéhydes et des cétones.
Les aldéhydes et cétones peuvent fixer l'acide cyanhydrique :

$$CH_3-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} + H-CN \rightarrow CH_3-\overset{OH}{\underset{CN}{C}}-H$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=O + H-CN \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

Il se forme alors des nitriles-alcools (cyanhydrines), qui par saponification donnent des acides α-alcools :

$$CH_3-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CN+2H_2O \rightarrow CH_3-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-COOH+NH_3$$

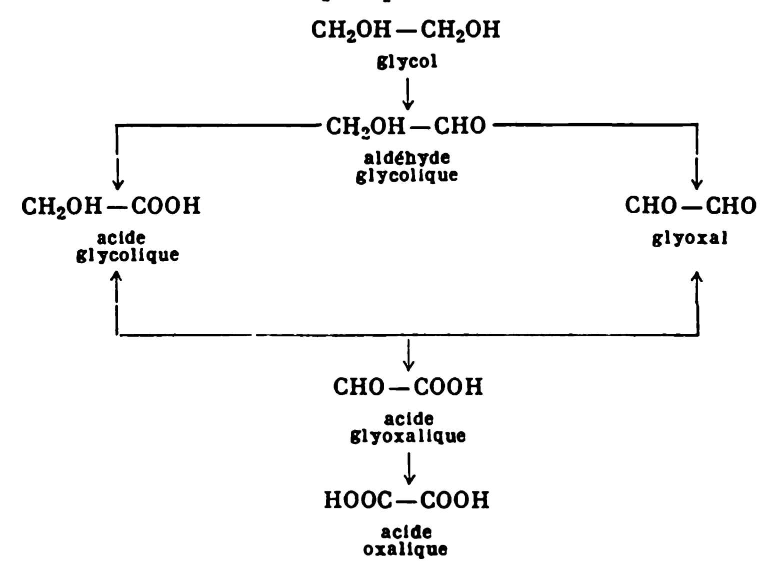
acide lactique

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} +2H_2O \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} +NH_3$$

acide α-hydroxyisobutyrique

143. Oxydation des polyalcools. Lors de l'oxydation de l'éthylèneglycol CH_2OH-CH_2OH, chacun des groupes CH_2OH (caractéristiques d'un alcool primaire) peut être oxydé en groupe aldéhydique CHO ou en carboxyle COOH. Il en résulte des corps dont la


formule et le nom sont indiqués par le schéma suivant :



L'aldéhyde glycolique est à la fois aldéhyde et alcool, l'acide glycolique est acide et alcool, l'acide glyoxalique est aldéhyde et acide.

Dans le propylèneglycol $CH_3—CH(OH)—CH_2OH$, se trouvent les groupes CH_2OH et $CH(OH)$; le second groupe est caractéristique des alcools secondaires qui donnent des cétones par oxydation. L'oxydation du propylèneglycol permet donc d'obtenir une série de corps qui, tout en étant alcool, aldéhyde ou acide, sont en même temps des cétones :

$$\underset{\text{propylèneglycol}}{CH_3—CH(OH)—CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{acétol (alcool cétonique)}}{CH_3—CO—CH_2OH} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{méthylglyoxal (aldéhyde cétonique)}}{CH_3—CO—CHO} \rightarrow \underset{\text{acide pyruvique (acide cétonique)}}{CH_3—CO—COOH}$$

Les premiers produits de l'oxydation du glycérol sont l'aldéhyde glycérique et la dihydroxyacétone :

$$\underset{\text{glycérol}}{CH_2OH—CHOH—CH_2OH}— \begin{cases} \rightarrow \underset{\text{aldéhyde glycérique}}{CH_2OH—CHOH—CHO} \\ \rightarrow \underset{\text{dihydroxyacétone}}{CH_2OH—CO—CH_2OH} \end{cases}$$

Ainsi, en partant de polyalcools on peut obtenir par oxydation une série de corps à fonctions mixtes: alcools aldéhydiques, alcools cétoniques, aldéhydes cétoniques, acides-alcools, acides aldéhydiques, etc.

144. Propriétés des acides-alcools. Les acides-alcools sont des corps cristallisés, très solubles dans l'eau. Ils fondent à plus haute température et ont une solubilité dans l'eau et une constante de dissociation plus élevées que les acides gras correspondants.

La présence chez les acides-alcools de carboxyles et hydroxyles leur permet de réagir à la fois en tant qu'acides et en tant qu'alcools. Par exemple, l'acide glycolique forme un ester éthylique avec l'alcool éthylique:

$$HO-CH_2-COOC_2H_5$$

glycolate d'éthyle

On connaît également un ester formé par l'acide glycolique (en tant qu'alcool) et l'acide acétique:

$$CH_3CO-O-CH_2-COOH$$

acide acétylglycolique

Les acides-alcools se déshydratent plus ou moins facilement, et, selon la position de l'hydroxyle, ils donnent des corps très variés.

1. Les acides α-alcools se déshydratent facilement à chaud, en formant des *lactides*, esters cycliques à six chaînons, composés de quatre carbones et de deux oxygènes. Les hydroxyles et carboxyles de deux molécules d'acides s'estérifient alors mutuellement:

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-O-\boxed{H\ HO}-CO \\ \quad\ \ | \qquad\qquad\qquad\qquad\ \ | \\ \quad\ CO-\boxed{OH\ H}-O-CH-CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3-CH-O-CO \\ \quad\ \ | \qquad\qquad\quad | \\ \quad\ CO-O-CH-CH_3 \end{array} + 2H_2O$$

acide lactique — lactide

Les lactides sont des corps cristallisés, qui, portés à l'ébullition avec l'eau, sont saponifiés et régénèrent l'acide-alcool initial.

2. Les acides β-alcools, en se déshydratant à chaud, forment des acides non saturés:

$$CH_3-CHOH-CH_2-COOH \longrightarrow CH_3-CH=CH-COOH+H_2O$$

acide β-hydroxybutyrique — acide crotonique

3. Les acides γ-et δ- alcools sont très instables à l'état libre et dans la plupart des cas on ne les connaît que sous forme de sels. Sous l'action d'autres acides, ces sels devraient donner des acides-alcools:

$$HO-CH_2-CH_2-CH_2-COONa+HCl \longrightarrow HO-CH_2-CH_2-CH_2-COOH+NaCl$$

acide γ-hydroxybutyrique

Mais, dès leur formation, du fait de la proximité, dans l'espace, de OH de l'alcool et de OH du carboxyle, ces acides-alcools se transforment en *lactones* cycliques à cinq ou six chaînons :

$$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ / \quad\quad \backslash \\ CH_2 \quad\quad CO \\ \backslash O\ \boxed{H\ HO} / \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ / \quad\quad \backslash \\ CH_2 \quad\quad CO \\ \backslash\ O\ / \end{array}$$

lactone de l'acide γ-hydroxybutyrique

Les lactones sont des esters cycliques généralement liquides ou solides, très fusibles, distillables sans décomposition.

Sous l'action de la potasse caustique, le cycle lactonique se rompt et on obtient un sel :

$$\underbrace{CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO}_{O} + KOH \longrightarrow CH_2OH - CH_2 - CH_2 - COOK$$

lactone de l'acide γ-hydroxybutyrique — sel de l'acide γ-hydroxybutyrique

La lactone de l'acide hydroxybutyrique fut obtenue pour la première fois en 1873 par A. Zaïtsev.

145. Acide lactique (hydroxypropionique). L'acide lactique $CH_3—CH(OH)—COOH$ fut découvert dès 1780 par Scheele dans le lait caillé. L'acide hydroxypropionique peut avoir deux isomères :

$$CH_3 - CHOH - COOH \qquad CH_2OH - CH_2 - COOH$$

acide α-hydroxypropionique — acide β-hydroxypropionique

La synthèse de l'acide lactique à partir de l'aldéhyde acétique et du cyanure d'hydrogène permet d'établir sa structure :

$$CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - H \xrightarrow{HCN} CH_3 - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - C \equiv N \xrightarrow{H_2O} CH_3 - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - COOH$$

aldéhyde acétique — nitrile-alcool — acide lactique

Dans l'aldéhyde acétique, l'oxygène n'est lié qu'à un seul carbone ; dans l'acide lactique, l'hydroxyle et le carboxyle doivent donc

se trouver sur un même carbone. Ainsi l'acide lactique est l'acide α-hydroxypropionique.

Son isomère, l'acide β-hydroxypropionique, fut préparé pour la première fois par Wurtz à partir de l'éthylènechlorhydrine :

$$CH_2OH-CH_2Cl \xrightarrow{KCN} CH_2OH-CH_2-CN \xrightarrow{H_2O} CH_2OH-CH_2-COOH$$

Comme l'indique la formule développée plane de l'acide lactique $CH_3-CH(OH)-COOH$, sa molécule renferme un carbone asymétrique. Il existe donc sous formes optiquement actives.

Les acides lactiques dextrogyre et lévogyre fondent à 25-26°, ce sont des inverses optiques, c'est-à-dire qu'ils font tourner le plan de polarisation de la lumière dans des sens différents. En outre, on connaît également un acide lactique inactif, un sirop épais qui par évaporation sous pression réduite se solidifie en cristaux (Fus. 18°). Racémique, il peut être obtenu par le mélange de quantités égales d'acides lactiques dextrogyre et lévogyre, dont il est, naturellement, la combinaison.

L'acide lactique chauffé avec de l'acide sulfurique dilué se dédouble en aldéhyde acétique et en acide formique :

$$CH_3-\underset{\underset{O-H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \longrightarrow CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + H-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

acide lactique — aldéhyde acétique — acide formique

L'aptitude à se décomposer avec libération d'acide formique est une propriété caractéristique des acides α-alcools. Si le chauffage est effectué en présence d'acide sulfurique concentré, l'acide formique se décompose en dégageant de l'oxyde de carbone.

L'acide lactique est utilisé en tannerie, dans l'industrie textile pour la teinture des tissus et dans d'autres domaines industriels.

L'*acide lactique racémique* se forme dans le lait tourné lors de la fermentation lactique des sucres, de la fermentation de la choucroute et de l'ensilage des plantes fourragères. On l'obtient également en chauffant du glucose avec une solution de soude caustique.

L'*acide lactique lévogyre* s'obtient lors de la fermentation provoquée par une bactérie spécifique (*Bacillus acidi lævolactici*).

L'*acide lactique dextrogyre* se trouve dans les muscles où son importance est grande en tant que produit d'échange. Il fut découvert

en 1837 par Liebig *, et il est connu sous le nom d'*acide sarcolactique*.

En 1869, Wislicenus montra que la nature de l'isomérie des acides lactique et sarcolactique, de structure identique, devait être cherchée dans la disposition spatiale des atomes à l'intérieur de leurs molécules. Un article qu'il publia en 1873 suggéra à Van't Hoff, comme il le signale lui-même, les conceptions que celui-ci développa dans sa théorie de la stéréochimie.

La configuration spatiale des acides-alcools a été établie il y a quelques années à l'aide de méthodes physiques précises. On s'est aperçu que d'après le système que nous avons adopté (p. 150), l'acide lactique dextrogyre est l'acide 2σ-hydroxypropionique et l'acide lactique lévogyre l'acide 2ρ-hydroxypropionique.

Lors des synthèses chimiques, on obtient l'acide lactique racémique, mélange de quantités équimoléculaires d'antipodes dextrogyre et lévogyre. Il en est de même chaque fois que l'on part de composés optiquement inactifs pour créer des corps à carbone asymétrique, la probabilité de formation de chacun des antipodes étant absolument identique.

Considérons trois cas de formation de molécules à carbone asymétrique.

1. *Réaction d'addition.* Le nitrile de l'acide lactique est obtenu par addition de l'acide cyanhydrique à l'aldéhyde acétique:

aldéhyde acétique — inverses optiques du nitrile de l'acide lactique

Cette réaction nécessite la rupture de l'une des liaisons entre oxygène et carbone : soit de la liaison *d*, et l'oxygène reste lié au carbone par la liaison *c*, soit de la liaison *c*, et la liaison *d* subsiste. Dans les deux cas, on obtient des molécules à carbone asymétrique, mais ces molécules sont l'une par rapport à l'autre comme un objet asymétrique et son image spéculaire, et constituent donc des inverses optiques. Les deux liaisons *c* et *d* sont absolument identiques et la

* *Justus Liebig* (1803-1873), éminent chimiste organicien allemand, est l'auteur d'une méthode de dosage du carbone et de l'hydrogène par combustion en présence d'oxyde de cuivre. Il étudia les dérivés de l'acide fulminique, le benzoyle et le benzaldéhyde (avec Wöhler), l'action du chlore sur l'alcool. Il découvrit l'aldéhyde acétique, le chloral et le chloroforme.

probabilité de rupture de l'une ou de l'autre est la même, c'est pourquoi les deux inverses se forment en quantité égale ; l'acide lactique obtenu est donc optiquement inactif.

2. *Réaction de substitution.* L'acide α-bromopropionique peut être préparé par bromation de l'acide propionique :

CH_3 (a), HOOC (b), H (d), H (c) $\xrightarrow{+Br_2}$ CH_3 (a), HOOC (b), Br (d), H (c) ; CH_3 (a), HOOC (b), H (d), Br (c)

acide propionique — σ-isomère, ρ-isomère : inverses optiques de l'acide α-bromopropionique

Le brome peut remplacer l'hydrogène sur la liaison *d* ou sur la liaison *c*. Les deux liaisons sont identiques, et la probabilité de formation de chaque antipode est égale.

3. *Réaction de décomposition.* La décarboxylation de l'acide méthyléthylmalonique provoque la formation de l'acide méthyléthylacétique ; l'un des carbones devient donc asymétrique :

CH_3 (a), H_5C_2 (b), COOH (d), COOH (c) $\xrightarrow{-CO_2}$ CH_3 (a), H_5C_2 (b), H (d), COOH (c) ; CH_3 (a), H_5C_2 (b), COOH (d), H (c)

acide méthyléthylmalonique — ρ-isomère, σ-isomère : inverses optiques de l'acide méthyléthylacétique

La probabilité de décarboxylation sur la liaison *d* est absolument identique à la décarboxylation sur la liaison *c*, c'est pourquoi on obtient des quantités égales des deux inverses.

146. Acide malique (hydroxysuccinique). L'acide malique, comme l'indique sa formule HOOC—CH_2—CH(OH)—COOH, peut être considéré comme un dérivé de l'acide succinique HOOC—CH_2—CH_2—COOH, dans lequel un hydrogène est remplacé par un hydroxyle : c'est un acide hydroxysuccinique.

Ceci est confirmé par la formation de l'acide succinique par réduction de l'acide malique :

$$\begin{array}{c} CH_2-COOH \\ | \\ HO-CH-COOH \end{array} + 2HI \rightarrow \begin{array}{c} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} + I_2 + H_2O$$

acide succinique

Les acides maliques dextrogyre et lévogyre fondent à 100°; ils ne se distinguent que par leurs propriétés optiques. L'acide malique inactif (racémique) fond à 130-131°. L'acide malique (lévogyre) se rencontre dans les sorbes vertes, les pommes, le jus de raisin, etc.

Chauffé au-delà de son point de fusion, l'acide malique perd une molécule d'eau et se transforme en acides maléique et fumarique:

$$\mathrm{HOOC-\underset{\boxed{OH}}{CH}-\underset{\boxed{H}}{CH}-COOH \longrightarrow HOOC-CH{=}CH-COOH + H_2O}$$

147. Acide tartrique (dihydroxysuccinique). L'acide tartrique $C_4H_6O_6$ peut être préparé à partir de l'acide fumarique:

$$\underset{\text{acide fumarique}}{\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ |\\ \mathrm{CH}\\ \|\\ \mathrm{CH}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{matrix}} \xrightarrow{+\mathrm{Br_2}} \underset{\text{acide dibromo-succinique}}{\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ |\\ \mathrm{C\langle^{H}_{Br}}\\ |\\ \mathrm{C\langle^{H}_{Br}}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{matrix}} \xrightarrow{+2\mathrm{AgOH}} \begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ |\\ \mathrm{C\langle^{H}_{OH}}\\ |\\ \mathrm{C\langle^{H}_{OH}}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} + 2\mathrm{AgBr}$$

C'est donc un dérivé de l'acide succinique dans lequel deux hydrogènes sont remplacés par deux hydroxyles (c'est en fait l'acide dihydroxysuccinique).

La molécule d'acide tartrique possède deux carbones asymétriques identiques:

$$\mathrm{HOOC-\overset{H}{\underset{OH}{\overset{|*}{\underset{|}{C}}}}-\overset{H}{\underset{OH}{\overset{|*}{\underset{|}{C}}}}-COOH}$$

C'est pourquoi il existe plusieurs stéréo-isomères.

La disposition spatiale des atomes dans les molécules d'acides tartriques est représentée sur la fig. 51.

1. L'acide tartrique dextrogyre (+ ou tartrique * *D*). La rotation à droite est la somme des rotations à droite des deux atomes asymétriques.

2. L'acide tartrique lévogyre (— ou tartrique *L*). La rotation à gauche est la somme des rotations à gauche des deux atomes asymétriques.

---

* On trouvera le sens des lettres *D* et *L* aux §§ 152 et 159.

3. L'acide racémique (ou paratartrique), optiquement inactif, composé de quantités équimoléculaires d'acides tartriques dextrogyre et lévogyre.

4. L'acide mésotartrique (ou *i*-tartrique *) optiquement inactif également ce qui est dû au fait que dans sa molécule, un centre asymétrique correspond par sa configuration (et par sa rotation) à l'acide *D*, et l'autre à l'acide *L*. Ainsi la rotation droite d'une moitié de la molécule est compensée par la rotation gauche de l'autre moitié. L'acide mésotartrique ne peut donc être dédoublé en formes optiquement actives.

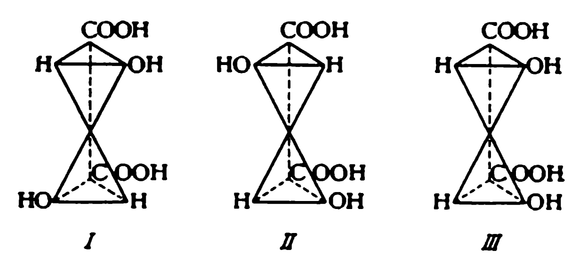


Fig. 51. Disposition spatiale des atomes dans les molécules d'acide tartrique: *I* — acide tartrique *D* (+); *II* — acide tartrique *L* (—); *III* — acide mésotartrique.

Pour vérifier l'identité de la disposition des groupes liés aux deux carbones dans la molécule d'acide tartrique actif, il faut imaginer un plan horizontal passant par les sommets des tétraèdres, puis retourner le tétraèdre supérieur de bas en haut, le faisant coïncider avec le tétraèdre inférieur.

En projetant les modèles spatiaux des molécules d'acides tartriques sur un plan, on obtient les formules suivantes où les points d'intersection des lignes correspondent aux carbones asymétriques:

COOH	COOH	COOH
H — | — OH	HO — | — H	H — | — OH
HO — | — H	H — | — OH	H — | — OH
COOH	COOH	COOH
I	II	III

Les acides tartriques dextrogyre et lévogyre (acides tartrique *D* et tartrique *L*) sont des inverses optiques. En outre, ils forment des

* *i* signifie inactif. (*N.d.T.*)

cristaux qui sont les images spéculaires les uns des autres et ne peuvent être superposés. Tous deux fondent à 170°.

D'après la schématisation adoptée, l'acide tartrique dextrogyre (I) est l'acide 2ρ,3σ-dihydroxysuccinique et l'acide tartrique lévogyre (II) est l'acide 3ρ,2σ-dihydroxysuccinique.

L'*acide tartrique dextrogyre* est très répandu dans la nature, il est particulièrement abondant dans le raisin : lors de la fermentation alcoolique, il précipite sous forme de tartre (ditartrate de potassium accompagné d'une faible quantité de tartrate de calcium). Pour obtenir l'acide tartrique, on traite le tartre par des acides ; l'acide ainsi extrait est purifié par recristallisation. L'acide tartrique dextrogyre cristallise en grands prismes transparents. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Les sels des acides tartriques s'appellent *tartrates*.

Le *ditartrate de potassium*

$$HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOK$$

est utilisé comme mordant pour la teinture et l'impression des tissus. C'est un sel peu soluble dans l'eau et encore moins dans l'alcool.

L'*émétique* (*tartre stibié*)

$$KOOC-CH(OH)-CH(OH)-COO(SbO)\cdot {}^1/_2H_2O$$

est utilisé comme mordant en indiennerie ainsi qu'en médecine (vomitif).

Le *sel de Seignette*

$$NaOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOK\cdot 4H_2O$$

est utilisé en médecine et au laboratoire.

Lorsqu'on ajoute à une solution alcaline d'acide tartrique une solution de sel de cuivre (sulfate de cuivre par exemple), on s'attend à la précipitation d'hydroxyde de cuivre insoluble. En fait, on obtient ainsi une solution transparente bleu foncé qui a des propriétés oxydantes. En présence de nombreux réducteurs (aldéhydes et de nombreux sucres) elle forme un précipité jaune d'hydroxyde de cuivre-(I) CuOH, ou un précipité rouge de protoxyde de cuivre Cu_2O. En laboratoire, on dose les réducteurs à l'aide de la *liqueur de Fehling*, qui se prépare comme suit. Dans un ballon, on dissout 34,6 g de sulfate de cuivre dans un litre d'eau, et dans un autre ballon, 177 g de sel de Seignette et 60 g de soude caustique dans un litre d'eau également. Les deux solutions sont mélangées avant utilisation. Comme la liqueur de Fehling ne se conserve pas, on la prépare en petites quantités avant chaque essai.

L'*acide tartrique lévogyre* n'existe pas à l'état naturel, il fut obtenu pour la première fois par Pasteur * par dédoublement de l'acide racémique.

L'*acide mésotartrique* se forme en même temps que l'acide racémique lorsqu'on porte à ébullition durant plusieurs heures l'acide tartrique-*D* avec un excès de solution de soude caustique. Son sel acide de potassium, à la différence de ceux des autres acides tartriques, est très soluble dans l'eau froide. L'acide mésotartrique fond à 140°, c'est-à-dire nettement plus bas que ses isomères.

L'*acide racémique* ** peut être obtenu en mélangeant des solutions d'acides tartriques dextrogyre et lévogyre en quantités équimoléculaires. Si ces solutions sont concentrées, la réaction est exothermique et l'acide racémique moins soluble précipite sous forme de cristaux.

A la différence des acides tartriques actifs dont les cristaux ne renferment pas d'eau de cristallisation, l'acide racémique cristallise dans l'eau sous forme d'hydrate $2C_4H_6O_6 \cdot H_2O$; l'acide anhydre fond à 204°. Ses sels cristallisent avec une quantité d'eau de cristallisation différente que les sels des acides droit et gauche, et ils n'ont pas la même solubilité que ces derniers. Ainsi, le racémate de calcium est si peu soluble que la solution d'acide racémique est troublée par addition d'une solution de gypse, ce qui ne se produit pas dans le cas des autres acides tartriques.

Tous ces faits montrent que l'acide racémique n'est pas un mélange d'acides actifs mais une combinaison chimique de ceux-ci.

Les composés inactifs semblables sont appelés *racémiques* ou *racémates* du nom de l'acide racémique sur lequel on observa pour la première fois le phénomène d'inactivité optique dû à la présence de quantités équimoléculaires d'isomères énantiomorphes. A l'état de vapeur, en solution et à l'état fondu, les racémates semblent constitués d'un mélange des deux formes optiquement actives. Ainsi, lorsqu'on détermine le poids moléculaire de l'acide racémique par cryométrie, on obtient une valeur correspondant à la formule $C_4H_6O_6$. La densité de vapeurs des esters racémiques correspond précisément à des molécules simples et non doubles. Par contre, dans le réseau cristallin, les nœuds sont occupés par des molécules doubles, comme le prouve l'analyse radiocristallographique.

---

* *Louis Pasteur* (1822-1895), surtout connu pour ses découvertes dans le domaine biologique et médical, s'illustra auparavant en tant que chimiste: il prouva l'existence d'une corrélation entre l'activité optique de l'acide tartrique et l'asymétrie de ses cristaux. Puis il étudia les phénomènes de fermentation, notamment lactique, et sa découverte de l'activité des « ferments » est à la base de l'utilisation de microorganismes pour des fabrications alimentaires (vinaigre, vin, bière) ainsi que de la mise au point de la « pasteurisation ».

** *Racemus* signifie raisin en latin.

Histoire de la découverte des acides tartriques. Dès 1769, Scheele réussit à extraire du tartre l'acide tartrique ordinaire, c'est-à-dire dextrogyre, et dès 1822, l'acide racémique fut découvert comme sous-produit de la fabrication de cet acide.

L'acide racémique fut étudié en détail en 1830 par Berzelius, qui montra qu'il s'agissait d'un isomère de l'acide tartrique *D*. On établit ensuite que l'acide racémique différait de l'acide tartrique *D* par un ensemble de propriétés: à l'inverse de l'acide tartrique (+), il est optiquement inactif, ses cristaux ne présentent pas les faces à disposition asymétrique caractéristiques des cristaux de cet acide.

Vers 1848, Pasteur, encore étudiant à l'Ecole Normale à Paris, s'intéressa aux travaux du chimiste allemand Mitscherlich qui affirmait que le sel double de sodium et d'ammonium de l'acide tartrique (+) ne différait du même sel de l'acide racémique que par le fait que la solution du premier sel faisait tourner le plan de polarisaton de la lumière à droite, alors que la solution du second était optiquement inactive. Toutes les autres propriétés de ces sels, y compris la forme cristalline, devaient être, d'après Mitscherlich, identiques. Selon Pasteur, la différence de comportement de ces sels vis-à-vis de la lumière polarisée ne pouvait s'expliquer que si les cristaux de sel de l'acide racémique étaient, à la différence des cristaux de tartrate, dépourvus de facettes à disposition asymétrique. C'est pourquoi Pasteur décida de reprendre les travaux de Mitscherlich.

Les expériences de Pasteur montrèrent que les cristaux du sel double de sodium et d'ammonium de l'acide tartrique dextrogyre possédaient, contrairement au même sel de l'acide racémique, des facettes à disposition asymétrique. Quant au sel sodo-ammoniacal de l'acide racémique, il formait, au-dessous de 28°, des cristaux présentant également de telles facettes, mais dont les uns étaient les images spéculaires des autres. Pasteur sépara soigneusement les cristaux des deux espèces et trouva que la solution des cristaux de la première faisait tourner le plan de polarisation à droite, et la solution des cristaux de la seconde à gauche. En mélangeant des cristaux des deux espèces en quantités équimoléculaires, il établit que leur solution était optiquement inactive.

Du sel dextrogyre, Pasteur tira l'acide tartrique (+), et du sel lévogyre, pour la première fois, l'acide tartrique (—). Enfin, en mélangeant les solutions concentrées des deux acides en quantités équimoléculaires, il obtint un précipité d'acide racémique.

Par la suite, Pasteur découvrit l'acide mésotartrique, et mit également au point des procédés de dédoublement des racémiques en isomères optiquement actifs.

148. Dédoublement des racémiques en inverses optiques. Pasteur, sur l'exemple de l'acide racémique, élabora trois procédés de dédoublement d'un racémique en inverses optiques.

1. Dédoublement spontané. A la cristallisation, les racémiques se dédoublent parfois en isomères dextrogyre et lévogyre, qui cristallisent sous forme de cristaux énantiomorphes, que l'on peut trier facilement d'après leur aspect extérieur.

Comme exemple de dédoublement spontané, on peut citer la cristallisation du sel double de sodium et d'ammonium de l'acide racémique:

$$NaOOC-CH(OH)-CH(OH)-COONH_4 \cdot 2H_2O$$

Le sel de l'acide racémique cristallise au-dessus de 28°, au-dessous de cette température, les cristaux des sels des acides tar-

triques *D* et *L* précipitent séparément. Ceux-ci, grâce à leurs faces asymétriques différentes (*cristaux énantiomorphes*), peuvent être triés aisément (fig. 52). La composition de ces cristaux se traduit par la formule :

$$NaOOC-CH(OH)-CH(OH)-COONH_4 \cdot 4H_2O$$

Les cristaux du sel sodo-ammoniacal de l'acide racémique renferment deux molécules d'eau de cristallisation.

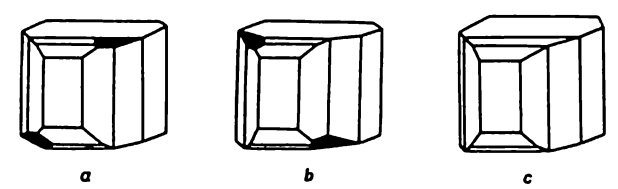


Fig. 52. Cristaux des sels doubles de sodium et d'ammonium des acides tartriques (*a*, *b*) et racémique (*c*)

2. *Dédoublement biochimique* est basé sur la faculté, que possèdent certains microorganismes, en exerçant leur activité vitale, d'utiliser préférentiellement l'un des inverses optiques (en général celui qui existe à l'état naturel dans le monde animal ou végétal). Ainsi, la moisissure classique *Penicillium glaucum* assimile l'acide tartrique dextrogyre beaucoup plus rapidement que l'acide tartrique lévogyre. C'est pourquoi, lors de la multiplication et de la croissance de ces champignons dans des solutions d'acide racémique, il ne reste au bout d'un certain temps que de l'acide tartrique lévogyre.

3. *Dédoublement chimique*, basé sur la solubilité variable des sels des antipodes d'un acide actif avec une base active.

Citons comme exemple le dédoublement de l'acide racémique à l'aide de la *cinchonine*, alcaloïde accompagnant la quinine dans l'écorce de quinquina.

La cinchonine est un corps cristallisé, dextrogyre, possédant les propriétés d'une base forte et réagissant avec les acides en formant des sels.

Si on traite l'acide racémique par la cinchonine, il se forme deux sels : ceux des acides tartriques *D* et *L* avec la cinchonine dextrogyre.

Ces sels ne sont pas des inverses optiques, car l'inverse optique du sel de l'acide tartrique *D* avec la cinchonine dextrogyre doit être le sel de l'acide tartrique *L* avec la cinchonine lévogyre :

acide dextrogyre	acide lévogyre	acide dextrogyre	acide lévogyre
base dextrogyre	base lévogyre	base dextrogyre	base lévogyre
inverses optiques		ne sont pas inverses optiques	

Les stéréo-isomères n'ont de propriétés identiques que si la seule différence de leur configuration est que les molécules de l'un sont les images spéculaires des molécules de l'autre, c'est-à-dire s'ils sont énantiomorphes. Comme les sels obtenus ne sont pas des inverses optiques, ils doivent avoir des propriétés dissemblables, en particulier des solubilités différentes. Ainsi, le sel cinchoninique de l'acide tartrique *L* est moins soluble dans l'eau que le sel cinchoninique de l'acide tartrique *D* ; ces sels peuvent donc être séparés par cristallisation. Après avoir traité séparément chacun des sels par l'acide chlorhydrique, on extrait la cinchonine sous forme de chlorure et on obtient, à partir des deux sels, les acides tartriques dextrogyre et lévogyre.

149. Synthèse asymétrique. Si au cours de synthèses chimiques réalisées à partir de corps inactifs, on obtient des corps porteurs de carbones asymétriques, ils sont également inactifs. Cependant, en utilisant des corps optiquement actifs, on peut dans certains cas obtenir des corps actifs à partir de corps dépourvus de carbone asymétrique : on combine le corps initial avec un corps optiquement actif et on élimine ce dernier après avoir obtenu, par réaction chimique, un nouvel atome asymétrique. On synthétise ainsi l'acide lactique actif $CH_3—CH(OH)—COOH$ à partir de l'acide pyruvique $CH_3—CO—COOH$, dont la molécule ne renferme pas de carbone asymétrique. Pour cela, on prépare l'ester de l'acide pyruvique et d'un alcool lévogyre naturel : le bornéol $C_{10}H_{17}OH$ (p. 525). Par réduction, on transforme cet ester en lactate de bornyle. Ainsi on crée dans la molécule un nouvel atome asymétrique, et on obtient deux corps : ester du bornéol lévogyre et de l'acide lactique (+) et l'ester du bornéol lévogyre et de l'acide lactique (—). Ces corps ne sont pas énantiomorphes, aussi leur vitesse de formation est-elle différente : le premier se forme en quantité légèrement supérieure au second. C'est pourquoi la saponification du produit de la réaction donne un acide lactique légèrement lévogyre.

De telles synthèses asymétriques peuvent être également réalisées à l'aide d'enzymes, elles-mêmes optiquement actives. Ainsi, lors de l'hydrolyse de l'ester racémique de l'acide mandélique $C_6H_5—CH(OH)—COOH$ en présence de la lipase, la forme dextrogyre s'hydrolyse plus rapidement. Le nitrile mandélique $C_6H_5—CH(OH)—CN$ obtenu à partir de l'aldéhyde benzoïque C_6H_5CHO et de HCN en présence d'émulsine (enzyme d'amandes amères) est actif. Grâce à certaines enzymes, on peut donc obtenir en partant d'un racémique, un corps optiquement actif. Il est probable que les deux processus interviennent lors de la formation de corps actifs naturels. Ainsi peut s'expliquer le fait qu'une plante synthétise, à partir de corps inactifs (gaz carbonique et eau), du glucose dextrogyre et une infinité d'autres composés actifs, alors que les synthèses

de laboratoire, partant de corps initiaux inactifs, ne donnent que des produits inactifs. Cependant l'origine des corps organiques actifs dans la nature reste jusqu'à présent une énigme.

Certains chercheurs expliquent la formation initiale de corps naturels optiquement actifs par des processus photochimiques. En effet, si certains racémiques sont soumis à l'influence de rayons polarisés circulairement à droite ou à gauche, l'un des antipodes absorbe plus de rayons que l'autre et se décompose plus rapidement. Le corps restant après l'irradiation est optiquement actif. En utilisant la lumière polarisée circulairement dans une direction opposée, on obtient un corps dans lequel prédomine l'autre antipode. Durant ces deux dernières décennies, on a réalisé une série de synthèses sous l'action de rayons ultraviolets à polarisation circulaire; les produits de réaction ainsi obtenus présentent une activité optique notable.

La synthèse asymétrique, sans participation de produits naturels, porte le nom de *synthèse asymétrique absolue*. A l'opposé, la synthèse asymétrique réalisée avec la seule participation d'agents naturels, est dite *synthèse asymétrique relative*.

Récemment, des chimistes soviétiques (A. Térentiev, E. Klabounovski et V. Patrikéev) ont montré que la synthèse asymétrique absolue pouvait être réalisée sous l'action de catalyseurs déposés sur des cristaux de quartz dextro- ou lévogyre, c'est-à-dire de corps formés sans intervention de la nature vivante.

150. Stéréo-isomérie des corps à deux ou plusieurs atomes de carbone asymétriques. Diastéréo-isomères. Dans la molécule d'acide tartrique, les deux carbones asymétriques sont équivalents. Pour étudier la stéreo-isomérie des corps à plusieurs carbones asymétriques sous son aspect le plus général, il faut que les atomes du corps choisi ne soient pas identiques. Comme exemple d'un tel corps, on peut citer l'acide chloromalique:

$$HOOC-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}HCl-COOH$$

L'un des carbones asymétriques y est lié à un hydroxyle, et l'autre à un chlore. Chacun d'entre eux doit donc provoquer une rotation différente du plan de la lumière.

En désignant les atomes asymétriques par A et B, et en précisant respectivement par les signes plus et moins la rotation droite et gauche, on obtient les schémas des quatre stéréo-isomères de l'acide chloromalique qui correspondent à deux racémiques différents:

1	2	3	4
+A	−A	+A	−A
+B	−B	−B	+B
1er racémique		2e racémique	

L'un de ces racémiques fond à 145°, l'autre à 154°.

Les carbones asymétriques de l'acide tartrique étant équivalents, les formes 3 et 4 y sont identiques et ne représentent qu'un seul corps, inactif par compensation interne : l'acide mésotartrique.

La fig. 53 représente les modèles des quatre acides chloromaliques. Les formes I et II entre elles et les formes III et IV sont énantiomorphes, car elles sont l'une par rapport à l'autre comme un objet et son image spéculaire. Mais il n'existe pas de telle relation

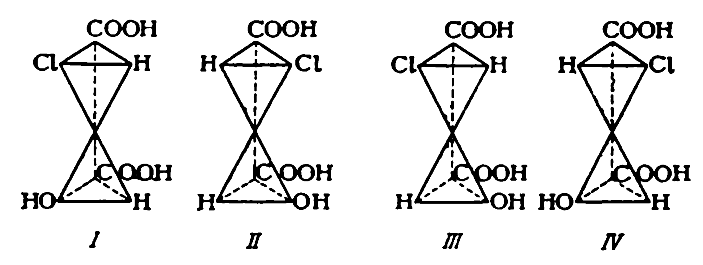


Fig. 53. Stéréo-isomérie des acides chloromaliques:
I — 2σ-chloro-3-σ-hydroxysuccinique; *II* — 2ϱ-chloro-3ϱ-hydroxysuccinique; *III* — 2σ-chloro-3ϱ-hydroxysuccinique; *IV* — 2ϱ-chloro-3σ-hydroxysuccinique

entre les formes I et III. La forme I n'est pas l'image spéculaire de la forme III. Ces acides ne sont pas énantiomorphes, ils font tourner le plan de polarisation de la lumière d'un angle différent. Il en est de même pour les formes II et IV. De tels stéréo-isomères non énantiomorphes sont dits *diastéréo-isomères*. Comme exemples on peut citer les sels de cinchonine des acides tartriques dextrogyre et lévogyre ou les esters des antipodes d'un acide actif avec l'une des formes d'un alcool également actif.

Les diastéréo-isomères diffèrent entre eux non seulement par leurs propriétés optiques mais aussi par d'autres propriétés physiques et chimiques et cette différence croît en fonction du nombre de carbones asymétriques de la molécule.

L'acide chloromalique possède deux carbones asymétriques, et on en connaît 4 (2^2) stéréo-isomères. Si une molécule renferme trois carbones asymétriques, le nombre de stéréo-isomères est de 8 (2^3), car le troisième carbone asymétrique peut se combiner à chacune des quatre formes précédentes suivant deux configurations différentes.

1	2	3	4	5	6	7	8
+ A	— A	+ A	— A	+ A	— A	— A	+ A
+ B	— B	+ B	— B	— B	+ B	+ B	— B
+ C	— C	— C	+ C	+ C	— C	+ C	— C
1er couple d'antipodes		2ème couple d'antipodes		3ème couple d'antipodes		4ème couple d'antipodes	

Ces huit stéréo-isomères se groupent en quatre couples d'antipodes optiques. En présence de quatre carbones asymétriques, le nombre de stéréo-isomères est de 16 (2^4). Si la molécule renferme *n* atomes asymétriques non équivalents, le nombre de stéréo-isomères possibles est donc 2^n. En outre, il y a $\frac{2^n}{2}$ c'est-à-dire 2^{n-1} racémiques possibles.

Lorsque les molécules renferment plusieurs carbones asymétriques, on ne les représente plus par leurs modèles spatiaux, mais par des formules de projection que l'on obtient comme suit.

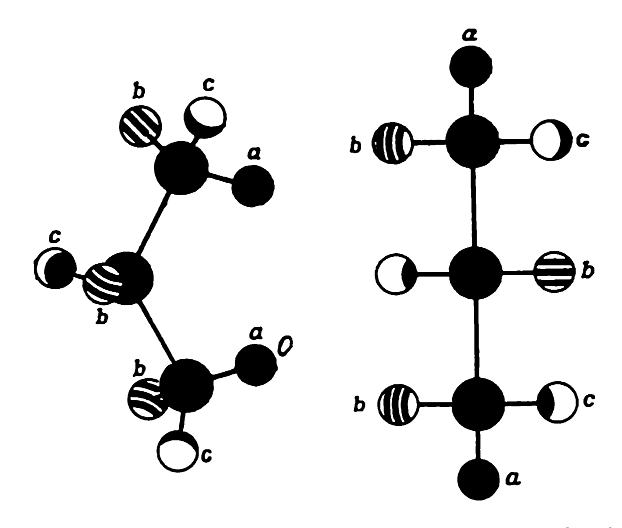


Fig. 54. Modèle et formule de projection d'une molécule

Par rotation des atomes du modèle spatial d'une molécule autour des liaisons simples, on dispose les carbones de la chaîne dans un même plan, la chaîne étant courbée en arc de cercle (fig. 54, à gauche). Puis on imagine que la chaîne est dirigée vers l'observateur par le côté convexe de son arc et qu'elle s'étire dans ce plan en une ligne droite de telle sorte que les substituants liés à la chaîne carbonée se trouvent du même côté qu'auparavant. La projection se situe alors dans le plan de la feuille (fig. 54, à droite).

151. Acide citrique. L'acide citrique $C_6H_8O_7$ est particulièrement abondant dans les plantes (citrons, groseilles, framboises, raisin, etc.). On en trouve de grandes quantités dans les feuilles de tabac. On l'obtient à partir du jus de citrons verts (qui renferme 6 à 7 % de $C_6H_8O_7$), ou par fermentation citrique du glucose sous l'action de certaines bactéries. L'acide citrique existe sous forme d'hydrate

(à une molécule d'eau) qui fond vers 70° et à l'état anhydre, fondant à 153°. L'acide citrique est très soluble dans l'eau.

La structure de l'acide citrique, confirmée par sa synthèse, se traduit par la formule :

$$\begin{array}{c} HOOC-CH_2-\underset{\diagup\ \ \diagdown}{C}-CH_2-COOH \\ HO\ \ \ \ COOH \end{array}$$

En outre, la présence dans la molécule d'acide citrique de trois carboxyles est mise en évidence par la formation d'un ester avec trois molécules d'alcool :

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-\boxed{OH+H}-OC_2H_5 \\ | \\ C\begin{array}{l}\diagup CO-\boxed{OH+H}-OC_2H_5 \\ \diagdown OH\end{array} \\ | \\ CH_2-CO-\boxed{OH+H}-OC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ C\begin{array}{l}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown OH\end{array} \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{array} + 3H_2O$$

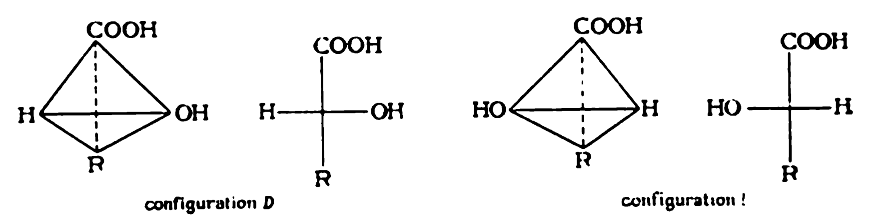
La présence de l'hydroxyle alcoolique vient du fait que l'ester en tant qu'alcool, réagit avec le chlorure d'acétyle en formant un nouvel ester :

$$\begin{array}{l} CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ C\begin{array}{l}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown O-\boxed{H+Cl}-CO-CH_3\end{array} \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ C\begin{array}{l}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown O-CO-CH_3\end{array} \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{array} + HCl$$

Le plus intéressant des sels de l'acide citrique est le citrate de calcium qui est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude.

L'acide citrique est utilisé en confiserie, en photographie et pour la conservation du sang.

152. Stéréo-isomérie des acides α-alcools. La plupart des acides α-alcools possèdent un carbone asymétrique, porteur d'un hydroxyle. On convient de représenter la configuration de ces acides-alcools de la façon suivante :

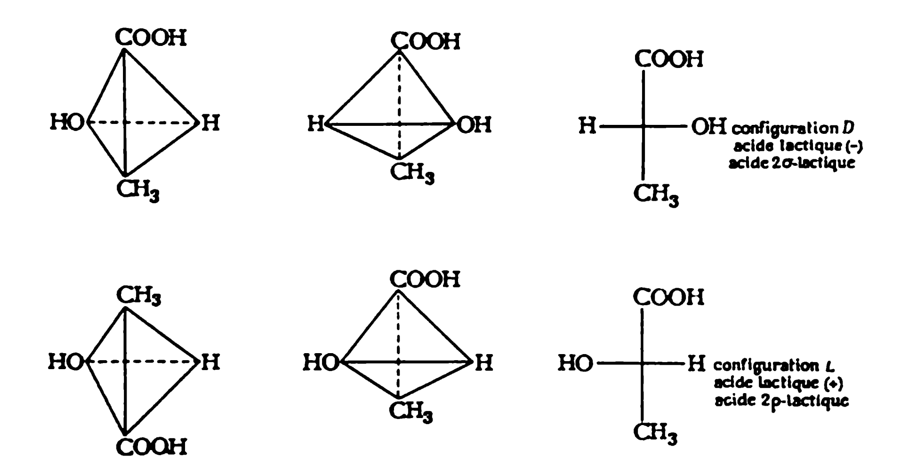


Ainsi, les acides α-alcools *L* sont les acides 2σ-alcools, les acides α-alcools *D* étant les acides 2ρ-alcools.

Les lettres ρ et σ, *D* et *L* dont nous nous sommes servis jusqu'ici, ainsi que les signes (+) et (—) relatifs à la rotation sont indépendants et peuvent s'employer simultanément, par exemple acide ρ-lactique *D* (—). Ils diffèrent par le fait qu'en l'occurrence les lettres *D* et *L* sont attribuées à la série des acides α-alcools, les lettres ρ et σ étant d'un usage général et servant à donner une idée de la structure spatiale des molécules d'après leurs dénominations.

D et *L* n'indiquent pas la direction de rotation du plan de polarisation par ces acides ou leurs dérivés, mais la disposition spatiale relative des groupes portés par le carbone asymétrique.

Ainsi l'acide lactique se représente



Il faut souligner la position initiale du modèle spatial à partir de laquelle on a convenu de construire la projection. La règle de projection (p. 279) implique que la ligne *horizontale* (H—OH), lorsqu'on passe au modèle spatial, représente l'arête du tétraèdre située *en avant* du plan de la figure :

acide glycérique		acide malique	
COOH	COOH	COOH	COOH
H — — OH	HO — — H	H — — OH	HO — — H
CH_2OH	CH_2OH	CH_2COOH	CH_2COOH
D(—)	*L*(+)	*D*(+)	*L*(—)

La structure des acides tartriques se représente comme suit sur ces modèles de projection :

COOH H—|—OH HO—|—H COOH	COOH HO—|—H H—|—OH COOH	COOH H—|—OH H—|—OH CH_2COOH	COOH HO—|—H HO—|—H CH_2COOH
acides tartriques $D(+)$		acide i-mésotartrique $L(-)$	

Il est évident que la configuration et donc la désignation (*D* ou *L*), mais non le signe de la rotation (+ ou —) restent constants si on soumet le corps initial à une transformation chimique n'affectant pas les liaisons du carbone asymétrique *.

COOH H—|—OH CH_3	COOH HO—|—H CH_3	$COOC_2H_5$ H—|—OH CH_3	COOH H—|—OH CH_2Br
acide lactique $D(-)$	aciqe lactique $L(+)$	lactate d'éthyle $D(+)$	acide bromolactique $D(-)$

On a établi expérimentalement que les molécules d'acide lactique (+) et d'acide glycérique (+) ont la même configuration ; les deux acides peuvent être préparés à partir de l'isosérine (—), qui a donc la même configuration *L* que l'acide glycérique (+) :

COOH HO—|—H CH_2NH_2	$\xrightarrow{NOBr}$	COOH HO—|—H CH_2Br	$\xrightarrow{H_2}$	COOH HO—|—H CH_3
				acide lactique $L(+)$
	$\xrightarrow{HNO_2}$	COOH HO—|—H CH_2OH		
isosérine $L(-)$		acide glycérique $L(+)$		

Comme l'isosérine *L*(—) se prépare à partir de l'acide malique (—) naturel, l'acide malique présente également une configuration *L*.

* Comme le montra P. Walden (1893), lorsque les réactifs attaquent les liaisons du centre asymétrique, il se produit souvent une inversion de configuration (dite *inversion de Walden*).

ACIDES ALDÉHYDIQUES ET CÉTONIQUES

153. Structure et représentants des acides aldéhydiques et cétoniques. *On appelle acides aldéhydiques et cétoniques les composés renfermant à la fois un groupe carboxyle et un groupe aldéhydique ou cétonique.*

Citons à titre d'exemple:

Acide glyoxylique (éthanaloïque)	$H-CO-COOH$
Acide pyruvique (propanonoïque)	$CH_3-CO-COOH$
Acide acéto-acétique (butanone-3-oïque)	$CH_3-CO-CH_2-COOH$
Acide lévulinique (pentanone-4-oïque)	$CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$

L'acide pyruvique est un acide α-cétonique, l'acide acéto-acétique est β-cétonique et l'acide lévulinique γ-cétonique.

L'*acide glyoxylique* $H-CO-COOH \cdot H_2O$ se trouve dans les fruits verts d'où il disparaît progressivement lors de leur maturation. Comme la molécule d'acide glyoxylique est solidement liée à une molécule d'eau, on le considère comme un hydrate d'aldéhyde. La structure de l'acide glyoxylique est confirmée par sa préparation par ébullition de l'acide dichloracétique avec l'eau:

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \boxed{\begin{matrix} H & Cl \\ & + & \\ H & Cl \end{matrix}} \Big\rangle CH-COOH \rightarrow HCl + \left[\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \Big\rangle CH-COOH \right] \rightarrow$$

$$\rightarrow HCOCOOH \cdot H_2O + HCl$$

L'acide glyoxylique est, dans les conditions naturelles, un liquide sirupeux. Porté à ébullition avec un alcali, il se transforme en glycolate et oxalate:

$$HOOC-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} + 3KOH + \begin{matrix} O \searrow \\ H \nearrow \end{matrix} C-COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{glycolate}}{KOOC-CH_2OH} + \underset{\text{oxalate}}{KOOC-COOK} + 3H_2O$$

On observe la réduction du groupe aldéhydique d'une molécule d'acide simultanément à l'oxydation du groupe aldéhydique de l'autre molécule (réaction de Cannizzaro).

L'*acide pyruvique* $CH_3—CO—COOH$ se prépare par pyrogénation de l'acide racémique. C'est un liquide (Fus. 13,6°; Eb. 165°) dont l'odeur est semblable à celle de l'acide acétique. L'acide pyruvique est un semi-produit de la fermentation alcoolique. Il est décomposé par une enzyme, la *carboxylase* (partie constituante de la zymase des levures), en aldéhyde acétique et en gaz carbonique:

$$CH_3-CO-\boxed{COO}H \rightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + CO_2$$

L'aldéhyde correspondant à l'acide pyruvique est dit *méthylglyoxal* (propanalone), car il peut être considéré comme un dérivé méthylique du glyoxal:

$$\begin{matrix}O \\ H\end{matrix}\!\!>\!C - C\!\!<\!\!\begin{matrix}O \\ H\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}O \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C - C\!\!<\!\!\begin{matrix}O \\ H\end{matrix}$$

glyoxal — méthylglyoxal

Le méthylglyoxal est un liquide huileux d'odeur piquante, qui se polymérise facilement. Par hydratation en présence d'alcalis il est transformé en acide lactique:

$$CH_3-CO-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + H_2O \xrightarrow{KOH} CH_3-CH(OH)-COOH$$

Le groupe cétonique est alors réduit et le groupe aldéhydique oxydé.

A l'état libre l'*acide acéto-acétique* $CH_3—CO—CH_2—COOH$ est un liquide sirupeux. Comme tous les acides β-cétoniques, il est instable, il est facilement décomposé même par un faible chauffage, avec libération de gaz carbonique:

$$\underset{\text{acide acétylacétique}}{CH_3-CO-CH_2-\boxed{COO}H} \rightarrow \underset{\text{acétone}}{CH_3-CO-CH_3} + CO_2$$

154. Ester acéto-acétique. Le plus important des dérivés d'acides cétoniques est l'acétylacétate d'éthyle $CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$, généralement appelé ester acéto-acétique. Il est largement utilisé en synthèse organique et il présente un grand intérêt théorique.

L'acétylacétate d'éthyle est un liquide à odeur fruitée. Il bout, en se décomposant légèrement, à 180°, c'est pourquoi on le purifie par distillation sous pression réduite; il est peu soluble dans l'eau.

Préparation de l'acétylacétate d'éthyle. On le prépare par condensation de l'acétate d'éthyle en présence de sodium (agent de condensation). Différentes hypothèses ont été formulées quant au mécanisme

de cette réaction. Selon l'une d'elles (Claisen), l'alcoolate de sodium formé à partir de l'alcool éthylique (toujours présent en faible quantité dans les préparations, même très pures, d'ester) se fixe sur la molécule d'ester:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} + Na-OC_2H_5 \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix} ONa \\ -OC_2H_5 \\ OC_2H_5\end{matrix}$$

Le produit d'addition réagit avec une seconde molécule d'ester en éliminant deux molécules d'alcool:

$$CH_3-C\begin{matrix} ONa \\ - \\ \diagdown \end{matrix}\boxed{\begin{matrix} OC_2H_5 & H \\ OC_2H_5 & H \end{matrix}}\!>CH-COOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow CH-COOC_2H_5 \\ \searrow ONa\end{matrix} + 2C_2H_5OH$$

L'alcool reforme un alcoolate qui se fixe à nouveau sur l'acétate d'éthyle, etc.

Le produit final de la réaction est le sel sodique de l'ester éthylique de l'acide hydroxycrotonique, qui, sous l'action des acides, est isolé à l'état libre:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow CH-COOC_2H_5 \\ \searrow ONa\end{matrix} + HCl \longrightarrow CH_3-C(OH)=CH-COOC_2H_5 + NaCl$$

et s'isomérise en ester acétylacétique:

$$\underset{\text{ester de l'acide butène-2-ol-3-oïque}}{CH_3-C(OH)=CH-COOC_2H_5} \rightleftarrows \underset{\text{ester de l'acide butanone-3-oïque}}{CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5}$$

On peut soumettre à une telle condensation d'autres esters d'acides renfermant un groupe CH_2 voisin du carboxyle. Les hydrogènes de ce groupe participent à la condensation en formant des dérivés d'acides β-cétoniques:

$$R-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow \boxed{OR'}\end{matrix} + \boxed{H}-CH\begin{matrix} R \\ \\ COOR'\end{matrix} \longrightarrow R-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R}{\overset{|}{C}}H-COOR' + R'-OH$$

Structure de l'ester acétylacétique. La structure de l'ester acétylacétique « classique » fut controversée durant de nombreuses décennies. Certains chimistes le considéraient comme un ester acétylacétique (I), d'autres comme l'ester de l'acide hydroxycro-

tonique (II):

$$CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 \quad \text{(I)} \qquad\qquad CH_3-C(OH)=CH-COOC_2H_5 \quad \text{(II)}$$

D'après la première formule, l'ester acétylacétique classique est à la fois ester et cétone; suivant la seconde, il est en même temps ester et alcool non saturé.

Dans certaines réactions, l'ester acétylacétique classique réagit en tant qu'ester éthylique de l'acide acétylacétique (par exemple de même que les autres cétones il fixe l'hydrogénosulfite de sodium). Avec l'acide cyanhydrique l'acétylacétate d'éthyle engendre une cyanhydrine transformée par hydrolyse et des hydratations en acide méthylmaléique:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOC_2H_5 + HCN \longrightarrow \underset{\text{cyanhydrine}}{CH_3-C(CN)(OH)-CH_2COOC_2H_5}$$

$$CH_3-C(CN)(OH)-CH_2COOC_2C_5 \xrightarrow{\text{hydrolyse}} CH_3-C(COOH)(OH)-CH-COOC_2H_5 \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{acide méthylmaléique}}{CH_3-\underset{\underset{COOH}{|}}{C}=CH-COOH}$$

Dans d'autres réactions, il se comporte comme l'ester éthylique de l'acide hydroxycrotonique. Ainsi, avec le chlorure d'acétyle, il forme dans certaines conditions un corps dans lequel l'acyle est lié à l'oxygène:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C-O-\boxed{H+Cl}-CO-CH_3 \\ \| \\ CH-COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C-O-CO-CH_3+HCl \\ \| \\ CH-COOC_2H_5 \end{array}$$

Comme composé insaturé, l'ester acétylacétique fixe le brome, et comme alcool portant un hydroxyle sur un carbone à double liaison, il donne avec le chlorure ferrique une coloration violette (réaction caractéristique des énols). L'ester acétylacétique classique réagit donc tantôt comme une cétone, tantôt comme un énol.

De nombreuses recherches ont montré que l'ester acétylacétique classique est en fait un mélange de deux isomères en équilibre: I (forme cétonique) et II (forme énolique). En cas de rupture de l'équilibre, ils se transforment rapidement l'un en l'autre. Si on

ajoute quelques gouttes de chlorure ferrique à une solution d'acétylacétate d'éthyle dans l'eau, l'isomère énolique donne une coloration violette. L'addition de brome goutte à goutte fait ensuite passer la forme énolique à l'état de dérivé bromé, la coloration violette disparaissant. Après un certain temps cependant, la coloration violette reparaît, car l'équilibre perturbé se rétablit, la forme cétonique se transformant partiellement en forme énolique. L'addition de brome transforme de nouveau l'énol en dérivé bromé. Ainsi peut-on contraindre l'acétylacétate d'éthyle à réagir en totalité sous forme énolique. A l'opposé, sous l'action d'un réactif qui lie la forme cétonique ($NaHSO_3$ par exemple), on peut contraindre la totalité de l'acétylacétate d'éthyle à réagir en cétone.

L'action du sodium ou de l'alcoolate de sodium sur l'ester acétylacétique provoque la substitution du sodium à l'hydrogène de l'hydroxyle.

Il en résulte un sel sodique de l'acétylacétate d'éthyle:

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH-COOC_2H_5+C_2H_5ONa \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}}=CH-COOC_2H_5+C_2H_5OH$$

Si on ajoute de l'acide chlorhydrique à cet ester sodo-acétylacétique, on obtient la forme énolique de l'acétylacétate d'éthyle peu soluble dans l'eau:

$$CH_3-\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}}=CH-COOC_2H_5+HCl \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH-COOC_2H_5+NaCl$$

La vitesse des réactions chimiques, y compris la vitesse de transformation de l'énol en cétone, décroît fortement en fonction de la diminution de température. C'est pourquoi, en réalisant cette dernière expérience avec de très basses températures, on a réussi à obtenir la forme énolique presque pure, sous l'aspect d'une huile ne se figeant pas à —78°. A la différence de la forme cétonique la forme énolique de l'acétylacétate d'éthyle, c'est-à-dire l'ester de l'acide hydroxycrotonique, est instantanément soluble dans les alcalis, fixe le brome, donne une coloration violette avec le chlorure ferrique. D'autre part, en refroidissant par l'air liquide la solution d'acétylacétate d'éthyle ordinaire dans l'éther de pétrole, on a réussi à obtenir, sous forme cristallisée (Fus. 39°), de l'ester acétylacétique pur ne réagissant pas avec le brome et ne donnant pas de coloration avec $FeCl_3$. Les deux formes se transforment à température ordinare, en ester acétylacétique classique, mélange de 92,5% de cétone et 7,5 % d'énol.

155. Tautomérie. L'ester acétylacétique existe donc sous deux formes isomères, transformables l'une en l'autre, et fournit des dérivés des deux formes.

Le phénomène de l'existence d'un corps sous plusieurs formes isomères qui se transforment facilement l'une en l'autre et qui se trouvent en équilibre mobile est appelé *tautomérie*, phénomène très fréquent en chimie organique. Les formes qui se transforment l'une en l'autre sont dites *tautomères* et leur transformation mutuelle *transformation tautomère*.

Lorsque les tautomères sont des corps à groupe carbonyle et des énols (par exemple les formes isomères de l'acétylacétate d'éthyle), la tautomérie est dite *céto-énolique*.

Dans les transformations tautomères, l'atome d'hydrogène change facilement de place, ce qui modifie le caractère des liaisons:

$$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{|}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}- \rightleftarrows -C=\overset{|}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}- \qquad -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}- \rightleftarrows -\underset{\underset{OH}{|}}{C}=N-$$

Pour certains corps tautomères (l'acétylacétate d'éthyle, le phénylnitrométhane par exemple), on a réussi à isoler les deux isomères à l'état pur. Il est beaucoup plus fréquent qu'un corps participant à des réactions chimiques donne des dérivés de deux formes isomères bien que lui-même ne soit connu que sous une seule forme. Ainsi, on ne connaît qu'un seul acide cyanhydrique bien qu'il réagisse sous les deux formes tautomères:

$$H-C\equiv N \rightleftarrows H-N=C$$

On n'a pas réussi à isoler les deux formes de l'acide cyanhydrique à cause de la vitesse extrêmement grande de la transformation tautomère.

Il faut noter que dès 1876, A. Boutlérov prévoyait le phénomène appelé par la suite tautomérie.

156. Synthèses réalisées à l'aide de l'acétylacétate d'éthyle. L'ester acétylacétique s'hydrolyse sous l'action d'alcalis diversement selon les conditions expérimentales:

1. L'action d'alcalis (ou acides) *dilués* sur l'ester acétylacétique provoque sa saponification suivie de décarboxylation de l'acide acétylacétique formé:

$$CH_3COCH_2-CO-\boxed{O-C_2H_5+H}-O-H \rightarrow CH_3COCH_2-CO-OH+C_2H_5OH$$

$$CH_3COCH_2-\boxed{CO-O}-H \rightarrow CH_3COCH_3+CO_2$$

Ce type de dissociation est dit *hydrolyse cétonique*. Il donne le gaz carbonique, un alcool et une acétone.

2. A chaud, les bases *fortes* provoquent l'*hydrolyse acide* de l'ester acétylacétique :

$$\begin{array}{l} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\vdots CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\vdots C_2H_5 \\ K-O-\vdots H \qquad K-\vdots O-H \end{array} \longrightarrow 2CH_3COOK+C_2H_5OH$$

Synthèses des cétones et acides. Comme on l'a déjà vu (p. 287), l'action du sodium ou de l'alcoolate de sodium sur l'ester acétylacétique donne un sel sodique de l'ester acétylacétique :

$$CH_3-\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5$$

En présence d'halogénures d'alcoyle, le métal est remplacé par un alcoyle, celui-ci étant lié non pas à l'oxygène mais au carbone, bien que dans le sel sodique de l'acétylacétate d'éthyle le sodium soit lié à l'oxygène :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C-O-\boxed{Na+I}-CH_3 \\ \| \\ CH-COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow CH_3-CO-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-COOC_2H_5+NaI$$

Ce phénomène, assez fréquent, d'introduction de radicaux à un autre emplacement que celui occupé par le métal fut nommé par A. Nesméianov *transfert du centre réactionnel.*

Dans l'ester obtenu, un hydrogène peut être remplacé par un sodium qui, à son tour, peut être échangé avec un radical :

$$CH_3-CO-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-COOC_2H_5+C_2H_5ONa \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-COOC_2H_5+C_2H_5OH$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C-O-\boxed{Na+I}-C_2H_5 \\ \| \\ C\begin{smallmatrix} CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{smallmatrix} \end{array} \xrightarrow[-NaI]{} CH_3-CO-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2O}$$

méthyléthylacétylacétate d'éthyle

$$\longrightarrow CH_3CO-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-COOH+C_2H_5OH$$

Il se forme alors des dérivés disubstitués de l'ester acétylacétique.

Comme l'acétylacétate d'éthyle, ses dérivés mono- et disubstitués peuvent subir les hydrolyses cétonique et acide ce qui permet de faire la synthèse, à l'aide de l'ester acétylacétique, de cétones dont un radical est le méthyle et l'autre a une chaîne carbonée normale ou ramifiée.

Le schéma de synthèse des cétones est le suivant :

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 - \begin{cases} \rightarrow CH_3COCH_3 \\ \rightarrow CH_3COCHR-COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COCH_2-R \\ \rightarrow CH_3COCRR'-COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COCH\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \end{cases}$$

A partir de l'ester acétylacétique et de ses dérivés mono- et disubstitués, on peut faire la synthèse d'acides à structure normale et ramifiée.

Le schéma de synthèse des acides est le suivant :

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 - \begin{cases} \rightarrow CH_3COOH \\ \rightarrow CH_3COCHR-COOC_2H_5 \rightarrow RCH_2COOH \\ \rightarrow CH_3COCRR'-COOC_2H_5 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}CHCOOH \end{cases}$$

GLUCIDES

157. Classification des glucides* (hydrates de carbone). Les glucides se trouvent en abondance dans les végétaux et les animaux. Ils jouent un rôle très important dans les processus propres aux organismes vivants. Citons comme exemples de glucides: le glucose ou sucre de raisin ($C_6H_{12}O_6$), le sucre de canne ou de betterave ($C_{12}H_{22}O_{11}$), l'amidon et la cellulose de même formule $(C_6H_{10}O_5)_x$.

Ces formules montrent que les glucides se composent de carbone, d'hydrogène et d'oxygène en même proportion que dans l'eau, c'est-à-dire deux hydrogènes par un oxygène. Leur composition peut donc se traduire par la formule générale $C_n(H_2O)_m$, comme s'ils se composaient de carbone et d'eau d'où le nom *hydrate de carbone* proposé pour la première fois par le chimiste russe K. Schmidt (1822-1894).

Actuellement, on connaît des corps, aussi bien naturels que synthétiques, chez lesquels la proportion entre l'hydrogène et l'oxygène n'est pas observée, mais qui se rattachent certainement à la même catégorie de corps que le glucose et la cellulose. Néanmoins, la quasi-totalité des glucides a pour formule $C_n(H_2O)_m$.

Les glucides se divisent en deux groupes fondamentaux:

1) les *oses* (ou *glucoses*, monosaccharides ou monoses), tel le glucose;

2) les *osides* ** (ou *glucosides*, polysaccharides ou polyoses).

---

* Dans tout ce chapitre, les noms entre parenthèses appartiennent à l'ancienne nomenclature (voir *Tableau 13*). Remarquons que le terme « glucides » est plus général qu'hydrates de carbone, car il englobe, outre les oses, holosides et polyosides correspondants, les hétérosides étudiés dans ce chapitre (*N.d.T.*).

** Les termes « oside » et « glucoside » de la Nomenclature de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée (Cambrigde 1923) sont plus généraux que « polysaccharide » ou « polyose » (correspondant à holoside ou hologlucoside), et englobent également les hétérosides qui donnent par hydrolyse des oses et d'autres substances dites « aglycones ». (*N.d.T.*)

*Tableau 13**

Nomenclature de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée (Cambridge 1923)			Désignation des corps	Anciennes nomenclatures	
			Polyols {*acycliques*, *cycliques*}	*Sucres*, composés à saveur sucrée contenant plusieurs fonctions alcools	
Glucides, sucres réducteurs (oses) et substances donnant par hydrolyse des sucres réducteurs	*Oses* ou *glucoses*, sucres réducteurs non hydrolysables		*Monoses*, *sucres réducteurs* non hydrolysables, polyols à fonction aldéhyde ou cétone	*Monosaccharides*	Saccharides ou hydrates de carbone
	Osides ou *glucosides* glucides, hydrolysables	*Holosides* ou *hologlucosides*, matières donnant par hydrolyse *uniquement des oses*	*Polyoses* (oligosaccharides), *sucres hydrolysables* en sucres réducteurs (Masse moléculaire définie)	*Polysaccharides* ou *hydrates de carbone* $C_n(H_2O)_m$	
		Hetérosides ou *hétéroglucosides*, matières donnant par hydrolyse des oses et d'*autres substances* dites « aglycones »	*Matières non sucrées* hydrolysables uniquement en sucres réducteurs (masse moléculaire non définie)		
			Matières hydrolysables en sucres réducteurs et d'*autres substances*	*Glucosides*	

* Tableau ajouté par le traducteur. (*N. d. R.*)

Les osides se subdivisent également en deux groupes :
a) *holosides micromoléculaires*, tel le sucre ordinaire ;
b) *holosides macromoléculaires*, tels l'amidon et la cellulose.

OSES (GLUCOSES, MONOSACCHARIDES)

158. Structure des oses. On peut étudier la structure des oses sur les exemples du glucose et du fructose (sucre de fruit), de même formule $C_6H_{12}O_6$.

On connaît l'ester formé par une molécule de glucose et cinq molécules d'acide acétique, obtenu en traitant le glucose dans des conditions appropriées par l'anhydride acétique. La molécule de glucose possède donc cinq groupes hydroxyles ce qui fut prouvé expérimentalement pour la première fois en 1869 par A. Kolli *.

Le glucose présente également certaines réactions caractéristiques des aldéhydes telle la réaction au miroir d'argent ; par oxydation ménagée, le glucose fixe un oxygène en formant un monoacide. Sa molécule renferme donc un groupe aldéhydique.

La réduction énergique du glucose par l'acide iodhydrique conduit au 2-iodohexane $CH_3CH_2CH_2CH_2CHICH_3$ ce qui prouve que le glucose est un composé à chaîne normale.

Un carbone ne pouvant porter qu'un hydroxyle, on peut traduire la structure du glucose par la formule :

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

d'après laquelle le glucose est à la fois aldéhyde et alcool ; c'est un alcool aldéhydique.

La molécule de fructose, comme celle de glucose, possède cinq groupes hydroxyles, mais, à la différence du glucose, le fructose oxydé (par l'oxyde de mercure en présence d'hydroxyde de baryum) se dédouble en acides : trihydroxybutyrique $CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH$ et glycolique $CH_2(OH)-COOH$. Ceci prouve la présence d'un groupe cétonique, situé sur le second carbone de la chaîne; la structure du fructose se traduit donc par la formule :

$$\overset{6}{C}H_2(OH)-\overset{5}{C}H(OH)-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}O-\overset{1}{C}H_2OH$$

Il est simultanément cétone et polyalcool, c'est un alcool cétonique.

* *Alexandre Kolli* (1840-1916) fut surtout un théoricien de la chimie des sucres. Il établit le caractère de pentitol (pentaalcool) du glucose, proposa la formule cyclique des oses (1871), fit la synthèse du premier diholoside, etc.

L'oxydation du fructose par l'oxyde de mercure en présence de $Ba(OH)_2$ peut se représenter ainsi :

$$H-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\Big|-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-H+2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH+CH_2(OH)-COOH$$

acide trihydroxybutyrique — acide glycolique

Les molécules de glucose et de fructose renferment le groupe d'atomes :

$$-C-\underset{HO}{\overset{H}{C}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

Les oses qui renferment un groupe aldéhydique s'appellent *aldoses* ; ceux qui renferment un groupe cétonique sont nommés *cétoses*. Suivant le nombre d'oxygènes dans la molécule, on distingue des bioses, trioses, tétroses, pentoses, hexoses, heptoses, etc. Ainsi :

$CH_2(OH)-[CHOH]_3-CHO$	aldopentose
$CH_2(OH)-[CHOH]_4-CHO$	aldohexose
$CH_2(OH)-[CHOH]_3-CO-CH_2OH$	cétohexose

Dans la nature, on rencontre presque exclusivement des pentoses et des hexoses. La quasi-totalité des oses est à chaîne normale.

D'après la formule ci-dessous :

$$\overset{6}{C}H_2(OH)-\overset{5}{C}H(OH)-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{1}{C}HO$$

le glucose est un alcool aldéhydique. On connaît cependant un ensemble de faits que cette formule n'explique pas correctement. Ainsi le glucose ne donne pas certaines réactions des aldéhydes : la réaction de Schiff par exemple ; il ne réagit pas, en l'absence d'eau, avec le chlore et le brome (A. Kolli). Lorsqu'on le chauffe avec l'alcool méthylique anhydre renfermant une petite quantité de chlorure d'hydrogène (comme catalyseur), l'atome d'hydrogène d'un des hydroxyles du glucose est remplacé par un méthyle et il se forme un méthylglucoside qui ne donne aucune des réactions caractéristiques des aldéhydes ; il s'hydrolyse facilement en alcool méthylique et en glucose. Si on traite le méthylglucoside par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent, les hydrogènes des quatre autres hydroxyles sont remplacés par des méthyles et on obtient du tétraméthylglucoside dont l'hydrolyse libère d'abord un groupe méthyle. Le

2,3,4,6-tétraméthylglucose ainsi formé participe à toutes les réactions aldéhydiques caractéristiques du glucose même. On en conclut qu'un hydroxyle de la molécule de glucose possède un caractère particulier, le remplacement d'un hydrogène de cet hydroxyle conduisant à la perte des propriétés aldéhydiques du corps. Cet hydroxyle particulier est généralement appelé *hydroxyle glucosidique.*

Ces phénomènes s'expliquent bien par la formule ci-dessous d'après laquelle le glucose a une structure cyclique (oxydique):

$$\overset{6}{C}H_2(OH)-\underbrace{\overset{5}{C}H-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{1}{C}H(OH)}_{O}$$

Comme on le voit, la formule cyclique s'obtient par la transposition aldéhydique d'un hydrogène de l'hydroxyle du cinquième carbone à l'oxygène du premier carbone. Ainsi apparaissent sur le premier carbone et sur l'oxygène lié au cinquième carbone des valences libres qui se saturent mutuellement en formant un cycle composé de cinq carbones et d'un oxygène.

Dans une solution de glucose, il existe à la fois des molécules sous forme aldéhydique, et des molécules sous forme oxydique, on observe donc un équilibre tautomère:

$$\overset{6}{C}H_2(OH)-\overset{5}{C}H(OH)-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{1}{C}H=O \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \overset{6}{C}H_2(OH)-\underbrace{\overset{5}{C}H-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{1}{C}H(OH)}_{O}$$

Lors de la formation du méthylglucoside s'opère l'échange d'un hydrogène de l'hydroxyle lié au premier carbone (l'hydroxyle glucosidique) avec un méthyle:

$$CH_2(OH)-\underbrace{CH-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH}_{O}-O-\boxed{H+HO}-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2(OH)-\underbrace{CH-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH}_{O}-O-CH_3+H_2O$$

méthylglucoside

Dans la molécule de méthylglucoside, le hydroxyle du premier carbone a disparu ; ainsi la molécule n'a plus de groupement susceptible de se transformer en groupe aldéhydique: le méthylglucoside ne donne donc pas de réaction aldéhydique. Quant au 2,3,4,6-tétraméthylglucose, il engendre une forme aldéhydique par transforma-

tion tautomère:

$$CH_2(OCH_3)-\underset{\big|__________ O __________\big|}{CH-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-CH}(OH) \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows CH_2(OCH_3)-CH(OH)-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-CHO$$

Le fructose, comme le glucose, peut réagir sous les formes tautomères:

$$\overset{6}{C}H_2(OH)-\overset{5}{C}H(OH)-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}O-\overset{1}{C}H_2OH \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\big|__________ O __________\big|}{\overset{6}{C}H_2-\overset{5}{C}H(OH)-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}}(OH)-\overset{1}{C}H_2(OH)$$

La structure du glucose et du fructose à l'état solide s'exprime par la formule oxydique car, en solution saturée, seule la forme oxydique précipite.

Pour mettre en évidence la structure cyclique du glucose, on peut représenter sa formule (I)

$$CH_2(OH)-\underset{\big|__________ O __________\big|}{CH-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH}(OH)$$

I

de la façon suivante (II):

```
          H   OH
           \ /
            C
     H    /   \    H
      \ C       C /
   HO /  |     |  \ OH
     H   |     |  H
      \ C       C /
 HOCH2 /   \   /   \ OH
             O
            II
```

```
      H   H
       \ /
        C
      /   \
  H—C       C—H
    ||      ||
  H—C       C—H
      \   /
        O
       III
     pyranne
```

La comparaison de la formule du glucose ainsi représentée avec celle du pyranne (III) montre que le glucose possède le noyau de pyranne d'où son nom de glucopyrannose.

Dans les formes stables du glucose et du fructose, le cycle est de cinq carbones et d'un oxygène.

Les formes instables de ces glucides, le γ-fructose par exemple, comportent un cycle à cinq chaînons composé de quatre carbones

et d'un oxygène:

$$(HO)CH_2-\underset{\llcorner\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-}{CH}-CH(OH)-CH(OH)-C(OH)-CH_2(OH)$$

(le CH et le C(OH) étant reliés par O)

γ-fructose

Un tel cycle est caractéristique des composés du groupe du furanne (p. 538), c'est pourquoi le fructose peut être appelé fructofurannose:

```
        H     H
         \   /
    HO — C — C — OH
         H |   | H
           \|   |/
(HO)CH₂ — C     C — CH₂(OH)
           \   /
             O
        γ-fructose
```

```
H — C — C — H
    ‖   ‖
H — C   C — H
     \ /
      O
   furanne
```

Comme on l'a déjà dit, A. Kolli souligna, dès 1871, la forme cyclique oxydique du glucose. A l'époque, on ne pouvait déterminer la forme de ce cycle. Ce n'est qu'en 1926 que Herst et Hayworth montrèrent que les formes stables des oses correspondaient à un cycle à six chaînons.

159. Notions sur la stéréo-isomérie des aldohexoses. Le glucose est un aldohexose. Sa formule:

$$CH_2(OH)-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}H(OH)-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

montre que sa molécule renferme quatre carbones asymétriques non équivalents *. Dans ce cas, il peut y avoir 2^4 (seize) stéréo-isomères qui se divisent en huit paires. Les termes de chaque paire sont énantiomorphes, c'est-à-dire que les molécules de l'un sont les images spéculaires de celles de l'autre: l'un fait tourner le plan de polarisation de la lumière à droite, l'autre à gauche, d'un angle égal. Chaque couple a un nom, suivi de *D* pour un terme et de *L* pour l'autre, par exemple le glucose *L* et *D*. Quant aux couples, ils diffèrent non seulement par leurs propriétés optiques mais également par leurs propriétés physiques et parfois chimiques.

Initialement, les lettres *D* et *L* étaient utilisées pour distinguer les formes dextrogyre et lévogyre des composés optiquement actifs.

* C'est-à-dire qu'ils sont liés à des groupes différents. Ainsi, les carbones en position 3 et 4 sont liés aux groupes suivants:

$$(C_3H_7O_3)-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-(C_2H_3O_2) \qquad (C_2H_5O_2)-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-(C_3H_5O_3)$$

(3) (4)

Actuellement, la rotation droite est désignée par le signe +, la rotation gauche par le signe —, les lettres *D* et *L* servant à désigner le *type de configuration.*

Le pouvoir rotatoire d'un corps joue un grand rôle dans sa caractérisation, cependant, la comparaison des pouvoirs rotatoires de deux composés, même très voisins, ne permet pas d'établir s'ils ont une configuration identique ou différente.

On peut citer les exemples suivants: l'acide sarcolactique fait tourner le plan de polarisation à droite, alors que ses sels et esters ayant la même configuration sont lévogyres et bien qu'on puisse inversement en extraire l'acide lactique dextrogyre. Le signe de la rotation varie dans de nombreux cas selon la nature du solvant et sa concentration.

Actuellement, on a adopté (sur la proposition de M. Rozanov, 1906) comme configuration de référence des composés actifs l'aldéhyde glycérique, connu sous forme de deux antipodes:

```
      CHO                 CHO
       |                   |
  H—C—OH            HO—C—H
       |                   |
      CH2OH               CH2OH
       I                   II
```

Des deux configurations possibles on a choisi la configuration I pour l'aldéhyde glycérique dextrogyre que l'on désigne par aldéhyde glycérique *D* (+).

Les corps qui ont une configuration analogue à celle de l'aldéhyde glycérique *D* sont de la série *D* ; les corps de la série *L* ont une configuration analogue à celle de l'aldéhyde glycérique *L* (II).

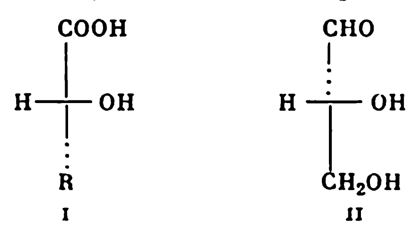
Par oxydation de l'aldéhyde glycérique *D* (+), on obtient l'acide glycérique *D* (—) ce qui montre l'analogie de configuration des deux composés:

```
     CHO              CHO                    COOH
    /|\                |                      |
 H<--+-->OH       H————+————OH   —O→    H————+————OH
    \|/                |                      |
   CH2OH             CH2OH                  CH2OH
```

On établit ainsi la configuration relative des autres acides α-alcools.

Les aldéhydes glycériques (+) et acide glycérique (—) sont tous deux marqués de la lettre *D*, bien que l'acide glycérique soit considéré comme un acide-alcool *D* selon la configuration du centre asy-

métrique en α du carboxyle, c'est-à-dire d'après la « clé » (I)



tandis que les alcools aldéhydiques sont considérés comme faisant partie de la série *D*, d'après la « clé » (II), ce qui peut provoquer une certaine confusion (voir § 187).

Pour les glucides, l'appartenance à la série *D* ou *L* est déterminée par la configuration du carbone asymétrique le plus éloigné du carbonyle :

CHO	CHO	CH_2OH
H—C—OH	HO—C—H	C=O
HO—C—H	HO—C—H	HO—C—H
H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH
H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
glucose *D*	mannose *D*	fructose *D*

Formes α et β des oses. D'après la formule aldéhydique, il y a seize stéréo-isomères possibles des aldohexoses, il en existe cependant davantage. Si on prépare une solution de glucose *D* (glucose naturel ordinaire), on observe un phénomène intéressant : le pouvoir rotatoire de la solution $[\alpha]_D^*$ = +113° diminue progressivement pour atteindre une valeur constante $[\alpha]_D$ = +52°. Ce phénomène est appelé *mutarotation*.

Le glucose devient donc en quelque sorte un autre corps, à pouvoir rotatoire plus faible. Les recherches ont montré qu'il existe deux glucoses *D* stéréo-isomères : l'α-glucose *D* et le β-glucose *D*, le premier faisant tourner le plan de polarisation d'un angle six fois plus grand que le second. Le glucose *D* ordinaire est l'α-glucose *D*.

Les deux formes du glucose *D* s'échangent facilement en solution ou à l'état fondu. Ainsi, le pouvoir rotatoire d'une solution fraîchement préparée de β-glucose *D*, $[\alpha]_D$ = +19°, croît avec le temps

---

* $[\alpha]_D$ signifie que la rotation est déterminée pour la raie *D* jaune du sodium (λ = 589 mμ).

jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur constante, $+52°$, correspondant à la dissolution de l'α-glucose *D*. La solution renferme donc deux formes de glucose, entre lesquels s'établit un équilibre déterminé. Selon les conditions de cristallisation, on peut extraire de cette solution l'une ou l'autre forme de glucose. Comme l'α-glucose *D* est moins soluble dans l'eau que le β-glucose *D*, c'est lui qui précipite le premier en solution aqueuse. Au contraire, c'est le β-glucose *D* qui cristallise à partir d'une solution de glucose dans l'acide acétique glacial, si on y introduit dans la solution refroidie de petits fragments de β-glucose *D*. On connaît des dérivés des deux formes, l'α-méthylglucoside et le β-méthylglucoside par exemple.

De même, pour les nombreux autres stéréo-isomères possibles d'après la formule aldéhydique, on a prouvé l'existence de deux formes α et β ce qui s'explique par la formule oxydique :

$$CH_2(OH)-\overset{*}{C}H-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}H(OH)$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}_{O}$$

Selon cette formule, la molécule d'aldohexose renferme non pas quatre mais cinq carbones asymétriques, il doit donc y avoir non pas seize mais trente-deux stéréo-isomères. Autrement dit, pour chacun des stéréo-isomères correspondant à la formule aldéhydique, il existe deux variétés possibles : les formes α et β. La comparaison des formules oxydique et aldéhydique montre que la molécule d'aldohexose ne possède qu'un seul carbone asymétrique supplémentaire, le premier. Ainsi la différence entre les molécules des formes α et β se réduit à une différence de disposition spatiale des groupes voisins de ce carbone dans le plan qui constitue la base du tétraèdre de ce carbone.

Pour passer du groupe OH à l'oxygène qui ferme le cycle, par l'intermédiaire de l'atome H, il faut se déplacer dans le sens de l'aiguille d'une montre pour l'une des formes et dans le sens contraire pour l'autre.

H—C—OH
H—C—OH
HO—C—HO
H—C—OH
H—C
CH_2OH

α-glucose *D*

HO—C—H
H—C—OH
HO—C—HO
H—C—OH
H—C
CH_2OH

β-glucose *D*

Dans la forme β, les hydroxyles des premier et deuxième carbones se trouvent de part et d'autre du cycle et sont plus éloignés l'un de l'autre que dans la forme α. Ceci explique que la solution de glucose renferme davantage de forme β, qui est la moins énergétique.

160. Etat naturel et procédés d'obtention des oses. Les oses sont très répandus dans la nature à l'état libre et combiné. Ils se forment lors de l'hydrolyse des holosides, des substances du type tannin, de certaines matières protéiques complexes (nucléoprotéides et glucoprotéides). Ainsi, l'hydrolyse de l'amidon fournit du glucose:

$$(C_6H_{10}O_5)_x + xH_2O \longrightarrow xC_6H_{12}O_6$$

La première synthèse d'une matière sucrée fut réalisée par A. Boutlérov en 1861. En chauffant l'aldéhyde formique avec du lait de chaux, il obtint un sirop sucré jaune clair, qu'il appela *méthylénitane*, par analogie avec le mannitane (ancien nom du mannitol), et dont par la suite, on réussit à extraire l'α-acrose, le fructose racémique.

L'α-acrose, en tant que corps simple, fut synthétisé en 1887 par E. Fischer * à partir de l'acroléine $CH_2=CH-CHO$; par addition du brome à l'acroléine, on obtient un dibromure qui, traité par l'eau de baryte, donne de l'aldéhyde glycérique se transformant en α-acrose, par isomérisation partielle en dihydroxyacétone:

$$\underset{\text{glycérol}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)} \xrightarrow{-2H_2O} \underset{\text{acroléine}}{CH_2=CH-CHO} \xrightarrow{+Br_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{dibromure d'acroléine}}{CH_2Br-CHBr-CHO} \xrightarrow{+Ba(OH)_2} \underset{\text{aldéhyde glycérique}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CHO}$$

$$\underset{\text{aldéhyde glycérique}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CHO} \rightleftarrows \underset{\text{dihydroxyacétone}}{CH_2(OH)-CO-CH_2(OH)}$$

$$\underset{\text{aldéhyde glycérique}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CHO} + \underset{\text{dihydroxyacétone}}{HCH(OH)-CO-CH_2(OH)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\alpha\text{-acrose}}{CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CO-CH_2(OH)}$$

* *Emile Fischer* (1852-1919), éminent organicien allemand, successeur de Hoffmann à l'Université de Berlin, travailla sur les hydrazines, puis sur les glucides (dont il montra la double nature d'alcools aldéhydiques et cétoniques). Il étudia également des colorants (aniline, rosaniline et pararosaniline), ainsi que les dérivés de la purine, etc. Ses travaux les plus importants, dans le domaine des protides, constituent le premier pas vers la synthese des matières protéiques.

L'acrose de Fischer se révéla être un mélange de nombreux sucres; on y décela du glucose, du mannose, du fructose. Ainsi, selon l'expression de Fischer, « le glycérol est la porte par laquelle nous accédons à la synthèse des sucres naturels ».

On peut allonger la chaîne carbonée des aldoses, grâce à la synthèse cyanhydrinique *, dans le passage des pentoses aux hexoses par exemple.

En fixant l'acide cyanhydrique à aldopentose, on obtient un nitrile-alcool qui, par hydrolyse, donne un monoacide-alcool:

$$\underset{\text{aldopentose}}{CH_2(OH)-[CHOH]_3-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}}} \xrightarrow{+HCN} \underset{\text{nitrile-alcool}}{CH_2(OH)-[CHOH]_3-C(OH)(H)-CN} \xrightarrow{+2H_2O}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{acide-alcool}}{CH_2(OH)-[CHOH]_4-COOH} + NH_3$$

L'acide-alcool se transforme en lactone, qui, réduite par l'amalgame de sodium, donne l'aldohexose:

$$\underset{\text{acide-alcool}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH} \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{lactone}}{CH_2(OH)-CH(OH)-\underbrace{CH-CH(OH)-CH(OH)-CO}_{O}} \xrightarrow{+H_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{aldohexose}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}}}$$

On prépare ainsi les heptoses $C_7H_{14}O_7$, les octoses $C_8H_{16}O_8$, les nonoses $C_9H_{18}O_9$ et même les décoses $C_{10}H_{20}O_{10}$.

Inversement, on obtient des oses à chaîne plus courte par le procédé Ruff: par oxydation, l'aldose est transformé en monoacide-alcool dont le sel de calcium est oxydé par H_2O_2 en présence de sels d'oxyde de fer.

Comme produit intermédiaire, il se forme probablement un acide-alcool cétonique qui libère CO_2 et se transforme en aldose

---

* Synthèse de Kiliani. (*N.d.T.*)

renfermant un atome de moins que l'aldose initial :

$$CH_2(OH)-[CHOH]_3-CH(OH)-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \xrightarrow{O}$$

aldohexose

$$\rightarrow CH_2(OH)-[CHOH]_3-CH(OH)-COOH \xrightarrow{H_2O_2}$$

acide-alcool

$$\rightarrow CH_2(OH)-[CHOH]_3-CO-\boxed{COO}H \xrightarrow{-CO_2} CH_2(OH)-[CHOH]_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

acide-alcool cétonique aldopentose

161. Propriétés des oses. 1. Les oses s'oxydent facilement ; ils réduisent la solution ammoniacale d'oxyde d'argent et la liqueur de Fehling. Par oxydation ménagée les aldoses forment des monoacides-alcools à même chaîne carbonée, dits *acides oniques* ; le glucose donne l'acide gluc*onique*, le mannose l'acide mann*onique*, etc.

$$CH_2OH-[CHOH]_4-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \xrightarrow{O} CH_2OH-[CHOH]_4-COOH$$

L'oxydation plus poussée (par HNO_3 concentré par exemple) provoque la formation de diacides-alcools ; celui qui provient de l'oxydation du glucose s'appelle *acide saccharique* :

$$CH_2OH-[CHOH]_4-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \xrightarrow{O} HOOC-[CHOH]_4-COOH+H_2O$$

2. Par réduction, les oses se transforment en polyalcools :

$$CH_2(OH)-[CHOH]_4-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \xrightarrow{+H_2} CH_2OH-[CHOH]_4-CH_2OH$$

3. Une réaction très caractéristique des oses est la formation d'*osazones* ou de *phénylosazones*, avec la phénylhydrazine.

Cette réaction peut s'expliquer comme suit avec l'exemple du glucose.

La phénylhydrazine, réagissant sur le groupe aldéhydique du glucose, forme une phénylhydrazone soluble:

$$\begin{array}{l} CH=O+H_2N-NH-C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ [CHOH]_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH=N-NH-C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ [CHOH]_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + H_2O$$

phénylhydrazone de glucose

Le chauffage de la phénylhydrazone en présence d'un excès de phénylhydrazine provoque l'élimination de la molécule d'aniline de l'hydrazone. Il apparaît alors un composé dont le carbonyle est remplacé par un groupe iminé, et le groupe CHOH voisin est transformé en carbonyle. Ce composé est appelé *iminocétone substituée.* Il réagit immédiatement avec la phénylhydrazine en excès en enlevant l'ammoniac et l'eau ce qui donne l'osazone:

$$\begin{array}{l} CH=N-NHC_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[-C_6H_5NH_2]{} \begin{array}{l} CH=NH \\ | \\ C=O \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[-NH_3;\ -H_2O]{+2C_6H_5NHNH_2}$$

phénylhydrazone de glucose — iminocétone

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH=N-NH-C_6H_5 \\ | \\ C=N-NH-C_6H_5 \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

osazone de glucose

L'osazone de glucose *D* se présentant sous forme d'aiguilles jaunes (Fus. 204-205°) est peu soluble dans l'eau. Le groupe carbonyle entre le premier en réaction avec la phénylhydrazine. Dans le glucose *D* et le mannose *D*, le carbone du carbonyle est le premier carbone, dans le fructose *D* c'est le second. Les osazones de glucose *D*, de mannose *D* et de fructose *D* sont identiques. Par conséquent: 1) dans la molécule d'osazone les résidus de phénylhydrazine sont liés aux premier et second carbones; 2) la disposition spatiale des atomes au voisinage des troisième, quatrième et cinquième carbones

est identique dans les molécules de glucose *D*, mannose *D* et fructose *D* :

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash H}{}} \\ H-C-OH \\ HO-C-H \\ H-C-OH \\ H-C-OH \\ CH_2OH \end{array} &
\begin{array}{c} C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash H}{}} \\ HO-C-H \\ HO-C-H \\ H-C-OH \\ H-C-OH \\ CH_2OH \end{array} &
\begin{array}{c} CH_2OH \\ C=O \\ HO-C-H \\ H-C-OH \\ H-C-OH \\ CH_2OH \end{array} \\
\text{glucose } D & \text{mannose } D & \text{fructose } D \\
\downarrow & \downarrow & \downarrow \\
\begin{array}{c} CH=N-NH-C_6H_5 \\ H-C-OH \\ HO-C-H \\ H-C-OH \\ H-C-OH \\ CH_2OH \end{array} &
\begin{array}{c} CH=N-NH-C_6H_5 \\ HO-C-H \\ HO-C-H \\ H-C-OH \\ H-C-OH \\ CH_2OH \end{array} &
\begin{array}{c} CH_2OH \\ C=N-NH-C_6H_5 \\ HO-C-H \\ H-C-OH \\ H-C-OH \\ CH_2OH \end{array} \\
\text{phénylhydrazone de glucose } D & \text{phénylhydrazone de mannose } D & \text{phénylhydrazone de fructose } D
\end{array}$$

$$\searrow \quad \downarrow \quad \swarrow$$

$$\begin{array}{c} CH=N-NH-C_6H_5 \\ C=N-NH-C_6H_5 \\ HO-C-H \\ H-C-OH \\ H-C-OH \\ CH_2OH \\ \text{phénylosazone} \end{array}$$

Les configurations du glucose *D* et du mannose *D* ne diffèrent que par la disposition spatiale des atomes sur le second carbone. De tels aldoses sont dits *épimères*.

4. Par chauffage ménagé en présence d'acide chlorhydrique concentré, les osazones libèrent deux molécules de phénylhydrazine et

forment des *osones*:

$$\begin{array}{l} CH=N-NH-C_6H_5 \quad H_2O \\ | \\ C=N-NH-C_6H_5 \quad H_2O \\ | \\ [CHOH]_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{HCl} \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CO \\ | \\ [CHOH]_3 \\ | \\ CH_2OH \\ \text{osone} \end{array} + 2C_6H_5NHNH_2$$

Les osones renferment des groupes aldéhydique et cétonique en plus des hydroxyles. Le traitement des osones par la limaille de zinc et l'acide acétique provoque la réduction du groupe aldéhydique et la formation de cétoses:

$$CH_2OH-[CHOH]_3-CO-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + H_2 \rightarrow CH_2OH-[CHOH]_3-CO-CH_2OH$$

On peut passer des aldoses aux cétoses par l'intermédiaire de l'osazone et de l'osone:

$$\text{aldose} \xrightarrow{C_6H_5NH-NH_2} \text{osazone} \xrightarrow{H_2O} \text{osone} \xrightarrow{H_2} \text{cétose}$$

5. Sous l'action d'alcalis dilués, les aldoses se transforment partiellement en leurs épimères et en cétose correspondant. Ainsi le glucose *D* se transforme en mannose *D* et fructose *D*. Les bases fortes décomposent les oses et leur solution brunit; les hexoses se transforment en acide lactique et en d'autres acides.

6. En tant qu'alcools, les oses forment des esters avec les anhydrides d'acides. Avec les bases et les hydroxydes de métaux alcalino-terreux, ils donnent des composés analogues aux alcoolates. On a parlé (p. 294) de la méthylation des oses.

7. Fermentation des oses (p. 312).

162. Triholosides ou trioses. Les principaux trioses sont l'*aldéhyde glycérique* et la *dihydroxyacétone*:

$$CH_2(OH)-\overset{*}{C}H(OH)-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \qquad CH_2(OH)-CO-CH_2(OH)$$

aldéhyde glycérique — dihydroxyacétone

Le mélange de ces deux trioses est obtenu par oxydation ménagée du glycérol, par le peroxyde d'hydrogène en présence de sels de protoxyde de fer par exemple. Ce mélange appelé *glycérose* est un liquide sirupeux présentant les réactions caractéristiques des oses. Lors de l'oxydation du glycérol par les bactéries de sorbose, on n'obtient que la dihydroxyacétone, car ces bactéries n'agissent que sur le groupe alcool secondaire.

L'aldéhyde glycérique contient un carbone asymétrique, aussi existe-t-il ses formes optiquement actives. L'aldéhyde glycérique

inactif fond à 142°, il a une saveur sucrée. Porté à ébullition avec la pyridine anhydre, il se transforme partiellement en dihydroxyacétone :

$$\text{aldéhyde glycérique} \rightleftarrows \text{dihydroxyacétone}$$

La dihydroxyacétone est un corps cristallisé. Comme l'aldéhyde glycérique elle est dimérisée. En solutions, tous deux passent progressivement sous une forme monomoléculaire.

163. Pentoses. Les pentoses de composition $C_5H_{10}O_5$ ont la molécule renfermant cinq oxygènes. Les pentoses les plus répandus dans la nature sont des aldopentoses. Leur structure se traduit par les formules :

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

ou

$$\underbrace{CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)}_{O}$$

D'après la première formule, la molécule d'aldopentose renferme trois carbones asymétriques, les aldopentoses peuvent donc former quatre couples de stéréo-isomères :

$$\begin{array}{cccc}
\begin{array}{c}CHO\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ CH_2OH\end{array} &
\begin{array}{c}CHO\\ |\\ HO-C-H\\ |\\ HO-C-H\\ |\\ HO-C-H\\ |\\ CH_2OH\end{array} &
\begin{array}{c}CHO\\ |\\ HO-C-HO\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ CH_2OH\end{array} &
\begin{array}{c}CHO\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ HO-C-H\\ |\\ HO-C-H\\ |\\ CH_2OH\end{array} \\
\text{ribose } D & \text{ribose } L & \text{arabinose } D & \text{arabinose } L \\
\begin{array}{c}CHO\\ |\\ HO-C-H\\ |\\ HO-C-H\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ CH_2OH\end{array} &
\begin{array}{c}CHO\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ HO-C-H\\ |\\ CH_2OH\end{array} &
\begin{array}{c}CHO\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ HO-C-H\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ CH_2OH\end{array} &
\begin{array}{c}CHO\\ |\\ HO-C-H\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ HO-C-H\\ |\\ CH_2OH\end{array} \\
\text{lyxose } D & \text{lyxose } L & \text{xylose } D & \text{xylose } L
\end{array}$$

Ces huit stéréo-isomères existent sous formes α et β.

Tous les aldopentoses peuvent être oxydés en acides trihydroxyglutariques $HOOC-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH$. Les formules de projection montrent que le ribose et le xylose

donnent des acides trihydroxyglutariques inactifs:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ COOH \end{array} \quad \cdots\cdots\text{plan de symétrie}\cdots\cdots \quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Dans ces acides, les deux carbones asymétriques liés à des groupes carboxyles ont des configurations opposées et se compensent mutuellement. Les molécules sont symétriques. Par contre, les acides trihydroxyglutariques, obtenus par oxydation de l'arabinose et du lyxose, ont des molécules asymétriques et sont donc optiquement actifs.

Dans la nature, les pentoses se rencontrent essentiellement sous forme d'holosides: les *pentosanes* $(C_5H_8O_4)_x$; ils entrent également dans la composition de substances pectiniques, de la gomme arabique, de la gomme de cerisier, etc. (p. 329). On trouve des pentosanes dans la lignine (les feuilles d'arbres en renferment 22 à 27%), dans le foin, la paille, les enveloppes de graines, la graine de tournesol, etc. Par hydrolyse, les pentosanes se dissocient en pentoses:

$$\underset{\text{pentosane}}{(C_5H_8O_4)_x} + xH_2O \longrightarrow \underset{\text{pentose}}{xC_5H_{10}O_5}$$

Chauffé en présence d'acides, le pentose se transforme en aldéhyde cyclique, le *furfural*, chaque molécule de pentose éliminant trois molécules d'eau:

$$\underset{\text{pentose}}{\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ \boxed{HO-} & & C & - & C & & \boxed{-OH} \\ & & | & & | & & \\ \boxed{H-} & & C & & C & & \boxed{-H} \\ & & / & \diagdown & / & \diagdown & \\ & H & \boxed{OH\ H} & O & & CHO & \end{array}} \longrightarrow \underset{\text{furfural}}{\begin{array}{c} H-C-C-H \\ \| \quad \| \\ H-C \quad C-CHO \\ \diagdown \ \diagup \\ O \end{array}} + 3H_2O$$

On peut déceler la présence de furfural par certaines réactions colorées. Ainsi, avec le phloroglucinol (p. 431) et l'acide chlorhydrique, il donne une couleur cerise, avec les sels d'aniline une couleur rouge intense.

L'arabinose $L(+)$ est obtenu par chauffage de la gomme arabique ou de la gomme de cerisier avec de l'acide sulfurique dilué, il a une saveur sucré (fus. 160°). Il présente le phénomène de mutarotation. L'arabinose racémique se rencontre parfois dans l'urine (pentosurie).

Le *xylose D* (+) (sucre de bois) est obtenu par ébullition de la paille de blé avec des acides dilués. Il a une saveur très sucrée (Fus. 143°) et présente également le phénomène de mutarotation.

Le *ribose D* (—) entre dans la composition des acides nucléiques (Fus. 95°).

164. Hexoses. Les plus importants sont le glucose *D*, le mannose *D*, le galactose *D* et le fructose *D*.

Le *glucose D* (+) (sucre de raisin) existe en abondance dans les végétaux et chez les animaux. On le trouve dans le jus de raisin, les autres fruits sucrés, ainsi que dans les graines, feuilles, racines, fleurs. Chez les organismes vivants, on le rencontre dans le sang, la lymphe, le liquide céphalo-rachidien. On en décèle des quantités négligeables dans l'urine humaine. La teneur en glucose de l'urine croît en cas de diabète, atteignant parfois 12%.

Dans l'industrie, on prépare le glucose à partir de l'amidon. Après l'ébullition avec l'acide sulfurique dilué, on neutralise ce dernier par la chaux ; la solution de glucose est séparée par filtration du sulfate de calcium peu soluble et évaporée sous pression réduite *.

Le sirop obtenu est appelé *mélasse.* Pour préparer du glucose cristallisé, on saccharifie l'amidon le plus possible et on verse le sirop épaissi dans des caissons où il se fige en plaquettes blanches ou jaunâtres.

La présence d'un cycle à six chaînons dans la molécule de glucose *D* a été confirmée de la façon suivante. Par oxydation ménagée du 2,3,4,6-tétraméthylglucose

$$\underbrace{CH_2(OCH_3)-CH-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-CH(OH)}_{\text{CH ... O ... CH(OH)}}$$

(cycle : le premier CH et le CH(OH) sont reliés par O)

on obtient de l'acide 2,3,4,6-tétraméthylgluconique:

$$CH_2(OCH_3)-|\,CH(OH)-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-COOH$$

Par oxydation plus poussée, le groupe alcool secondaire se transforme en groupe cétonique puis, comme toujours lors de l'oxydation des cétones, la molécule se dissocie à l'emplacement du groupe cétonique. On obtient ainsi de l'acide triméthoxyglutarique:

$$HOOC-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-COOH$$

Si le glucose avait un cycle à cinq chaînons, l'oxydation de son dérivé tétraméthylé conduirait à l'acide 2,3,5,6-tétraméthylgluconique:

$$CH_2(OCH_3)-CH(OCH_3)-CH(OH)-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-COOH$$

dans lequel l'hydroxyle se trouve sur le quatrième carbone. Cet acide ne peut donc donner, par oxydation, l'acide triméthoxyglutarique.

* Ce procédé de saccharification de l'amidon fut découvert à St.-Pétersbourg en 1811 par K. Kirschoff (1764-1833). Il montra que l'amidon, sous l'action du malt, se transformait en sucre de malt (maltose).

Le glucose cristallise avec une molécule d'eau. Anhydre, il fond à 146° ; il est très soluble dans l'eau. Il est environ deux fois moins sucré que le sucre.

Par oxydation, le glucose forme d'abord l'*acide gluconique D*, puis l'*acide saccharique D* ; par réduction il se transforme en hexaalcool, le *sorbitol*

CH_2OH		CHO		$COOH$		$COOH$
$H-C-OH$		$H-C-OH$		$H-C-OH$		$H-C-OH$
$HO-C-H$	$\xleftarrow{2H}$	$HO-C-H$	$\xrightarrow{O}$	$HO-C-H$	$\xrightarrow{2O}$	$HO-C-H$
$H-C-OH$		$H-C-OH$		$H-C-OH$		$H-C-OH$
$H-C-OH$		$H-C-OH$		$H-C-OH$		$H-C-OH$
CH_2OH		CH_2OH		CH_2OH		$COOH$
sorbitol		glucose *D*		acide gluconique *D*		acide saccharique *D*

Le sorbitol se trouve dans les baies de sorbier, dans le jus de cerise, de prune, de pomme, de poire, etc. ; il a une saveur sucrée (Fus. 110-111°).

Le glucose est très utilisé en confiserie. Dans l'industrie cotonnière, il est employé comme réducteur pour la teinture et l'impression, il sert à la fabrication de mordants, etc.

A l'état naturel, le *mannose D* se rencontre essentiellement sous forme d'holosides, les mannanes, qui se trouvent dans la coquille des noix de caroube, les fruits de certains palmiers, les grains d'orge et de blé, les racines d'asperge, la chicorée, etc. C'est un corps cristallisé, de saveur sucrée (Fus. 132°), très soluble dans l'eau. Il subit le phénomène de mutarotation. Par oxydation, il donne les acides *mannonique D* et *mannosaccharique*, par réduction il se transforme en hexaalcool, le *mannitol* :

CH_2OH		CHO		$COOH$		$COOH$
$HO-C-H$		$HO-C-H$		$HO-C-H$		$HO-C-H$
$HO-C-H$	$\xleftarrow{2H}$	$HO-C-H$	$\xrightarrow{O}$	$HO-C-H$	$\xrightarrow{2O}$	$HO-C-H$
$H-C-OH$		$H-C-OH$		$H-C-OH$		$H-C-OH$
$H-C-OH$		$H-C-OH$		$H-C-OH$		$H-C-OH$
CH_2OH		CH_2OH		CH_2OH		$COOH$
mannitol		mannose *D*		acide mannonique *D*		acide mannosaccharique

Le mannitol est très abondant dans la manne, extrait sec de certaines plantes méridionales et tropicales. La manne d'une espèce

de frêne qui pousse en Transcaucasie et en Sicile renferme jusqu'à 55% de mannitol. Certaines algues de la mer Blanche en contiennent également une quantité notable. Le mannitol *D* se présente sous forme de cristaux de légère saveur sucrée (Fus. 165-166°).

Le *galactose D* se rencontre à l'état naturel sous forme d'holosides, le lactose par exemple. C'est un corps cristallisé de saveur sucrée (Fus. 165°), soluble dans l'eau. Il présente le phénomène de mutarotation. Par oxydation, il donne les acides *galactonique D* et *mucique*; par réduction, il se transforme en hexaalcool, le *dulcitol*:

$$
\begin{array}{ccccccc}
CH_2OH & & CHO & & COOH & & COOH \\
H-C-OH & & H-C-OH & & H-C-OH & & H-C-OH \\
HO-C-H & \xleftarrow{+2H} & HO-C-H & \xrightarrow{O} & HO-C-H & \xrightarrow{2O} & HO-C-H \\
HO-C-H & & HO-C-H & & HO-C-H & & HO-C-H \\
H-C-OH & & H-C-OH & & H-C-OH & & H-C-OH \\
CH_2OH & & CH_2OH & & CH_2OH & & COOH \\
\text{dulcitol} & & \text{galactose } D & & \text{acide galactonique } D & & \text{acide mucique}
\end{array}
$$

L'acide mucique, optiquement inactif, est une poudre finement cristallisée, très peu soluble dans l'eau.

Le dulcitol se rencontre dans les plantes. Il se présente sous forme de cristaux de saveur sucrée (Fus. 188°) il est également optiquement inactif.

Le *fructose D* (lévulose ou sucre de fruit) accompagne le glucose *D* dans de nombreux fruits sucrés. Leur mélange en quantités égales constitue la majeure partie (80%) du miel; il entre dans la composition du sucre de canne et de l'inuline (p. 321). Le fructose *D* est généralement sous forme de cristaux de composition $2C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$, il est notablement plus doux que le sucre. Il présente le phénomène de mutarotation.

Parmi les autres aldohexoses, le *gulose D* et *l'idose D*, épimères, sont importants de par leur analogie avec la vitamine C:

$$
\begin{array}{ccc}
CHO & \qquad & CHO \\
H-C-OH & & HO-C-H \\
H-C-OH & & H-C-OH \\
HO-C-H & & HO-C-H \\
H-C-OH & & H-C-OH \\
CH_2OH & & CH_2OH \\
\text{gulose } D & & \text{idose } D
\end{array}
$$

La *vitamine* C, ou acide ascorbique *L*, est la forme énolique de la lactone de l'acide 2-céto-idonique *L* (2-céto-gulonique *L*):

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO- \\ | \\ C(OH) \\ \| \\ C(OH) \\ | \\ HC- \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array} \text{(pont O entre CO et HC)}$$

acide 2-céto-idonique *L* (2-céto-gulonique *L*) — acide ascorbique *L* (vitamine C)

La vitamine C est un corps cristallisé (Fus. 190°), optiquement actif ; c'est un réducteur puissant. Elle est très répandue dans la nature : on la trouve dans les fruits, baies et légumes frais et, en moindre quantité, dans la framboise et le beurre. Cassis, citrons, oranges, tomates sont particulièrement riches en vitamine C. La carence en vitamine C peut provoquer le scorbut. Actuellement, on prépare l'acide ascorbique (vitamine C) à partir du glucose *D*.

165. Hétérosides (hétéroglucosides). Les hétérosides sont des glucides dans lesquels l'hydrogène de l'hydroxyle glucosidique a été remplacé par le résidu d'un composé différent des glucides, *aglycone*. Sous l'action d'acides ou d'enzymes spéciales, les hétérosides se dissocient en glucides et aglycone. Ainsi, le méthylglycoside s'hydrolyse en glucose et en alcool méthylique :

$$\begin{array}{c} OCH_3 \\ | \\ CH- \\ | \\ [CHOH]_3 \\ | \\ CH- \\ | \\ CH_2OH \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} OH \\ | \\ CH- \\ | \\ [CHOH]_3 \\ | \\ CH- \\ | \\ CH_2OH \end{array} + CH_3OH \quad \text{(pont O entre les deux CH)}$$

L'action des enzymes est spécifique : certaines enzymes ne dissocient que les α-glucosides, c'est-à-dire les hétérosides provenant d'α-glucides. Ces enzymes sont dites *α-glucosidases*, telle la maltase des levures. Par contre, l'émulsine, enzyme que l'on trouve dans l'amande amère, ne dissocie que les β-glucosides.

L'hydrolyse des hétérosides par les enzymes est une réaction réversible. L'enzyme qui provoque la dissociation d'un glucoside

donné, favorise également sa synthèse, établissant ainsi un équilibre :

$$\text{glucoside} + \text{eau} \rightleftarrows \text{glucide} + \text{aglycone}$$

Les hétérosides sont très répandus dans les végétaux. Ils englobent les matières colorantes des fleurs et des baies, les préparations de digitale, la salicyne, l'amygdaline, etc.

166. Mécanisme de la fermentation alcoolique. Les travaux de nombreux chercheurs ont établi que la dissociation des sucres en alcool et en gaz carbonique est le résultat de plusieurs réactions chimiques successives.

Pour expliquer le mécanisme de la fermentation alcoolique, on a proposé plusieurs schémas dont le suivant est probablement le plus exact :

1. La fermentation est précédée du passage du glucose à l'état d'esters phosphoriques par action des phosphates présents dans le suc cellulaire des levures ou dans les produits ajoutés en cours de fermentation.

Puis il y a dissociation des esters phosphoriques en dihydroxyacétone et en aldéhyde glycérique, se trouvant en équilibre dynamique (tautomère)* :

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_2(OH)-CO-CH_2(OH) \rightleftarrows 2CH_2(OH)-CH(OH)-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$

L'aldéhyde glycérique forme ensuite, par réaction de Cannizzaro, du glycérol et de l'acide glycérique :

$$2CH_2OH-CHOH-CHO + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH + CH_2OH-CHOH-COOH$$

En ajoutant du fluorure de sodium au liquide en cours de fermentation, on peut interrompre celle-ci à ce stade et extraire du liquide le glycérol et l'acide glycérique sous forme d'esters phosphoriques.

Cette phase est en quelque sorte l'« amorce » de la fermentation.

2. L'acide glycérique se transforme en acide pyruvique suivant le schéma :

$$CH_2OH-CHOH-COOH \rightarrow CH_3-CO-COOH + H_2O$$

Sous l'action de l'enzyme carboxylase, l'acide pyruvique se dissocie en CO_2 et en aldéhyde acétique :

$$CH_3-CO-COOH \rightarrow CO_2 + CH_3CHO$$

* Pour simplifier, les réactions de transformation exposées ne sont pas celles des esters phosphoriques, mais celles des sucres, acides, etc., simples correspondants.

3. L'aldéhyde acétique est réduit par le glucose en alcool éthylique; il se forme en même temps de l'acide glycérique:

$$2CH_3CHO + C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CH_2OH-CHOH-COOH$$

A ce stade, le processus devient stationnaire: l'acide glycérique donne de nouveau (par l'acide pyruvique) l'aldéhyde acétique et CO_2, etc. Ainsi la fermentation se poursuit en évitant la première phase. Si on ajoute Na_2SO_3 au liquide de fermentation, on élimine la dernière phase et l'aldéhyde acétique se transforme en composé disulfitique sur lequel les enzymes des levures ne peuvent agir. Les produits de fermentation sont alors le glycérol, l'aldéhyde acétique et le gaz carbonique:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH + CH_3CHO + CO_2$$

Les levures font fermenter le glucose *D*, le mannose *D*, le fructose *D* et le galactose *D*. Elles sont sans action sur les autres hexoses, même sur les antipodes optiques des glucides cités et sur les pentoses. Dans le glucose *D*, le mannose *D* et le fructose *D*, la configuration spatiale des troisième, quatrième et cinquième carbones est identique.

Par contre, dans le galactose *D*, elle diffère pour le quatrième; aussi les levures le font-elles fermenter plus difficilement, certains types de levures n'ayant même aucune action sur lui. Suivant une comparaison imagée de Fischer, l'enzyme doit convenir au corps comme la clé à la serrure.

La fermentation alcoolique des hexoses est provoquée par des levures. D'autres microorganismes provoquent divers types de fermentation:

1. Fermentation lactique:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3-CHOH-COOH$$

2. Fermentation butyrique:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_3H_7-COOH + 2H_2 + 2CO_2$$

3. Fermentation citrique:

$$C_6H_{12}O_6 + O_2 \longrightarrow HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH + 2H_2O$$

4. Fermentation acétonobutylique:

$$2C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_4H_9OH + CH_3COCH_3 + 4H_2 + 5CO_2$$

Les processus de fermentation ont une grande importance industrielle. Les processus biochimiques qui se déroulent sous l'action d'enzymes sont utilisés pratiquement dans plusieurs fabrications. Dans les organismes des animaux supérieurs, il se produit constamment des processus de dissociation biochimique et de synthèse d'oses. Dans la contraction musculaire par exemple, la dissociation des glucides provoque la formation d'acide lactique et d'un ensemble d'autres produits.

HOLOSIDES À POIDS MOLÉCULAIRE NON ÉLEVÉ (POLYSACCHARIDES, OLIGOSACCHARIDES)

On appelle *holosides les glucides qui s'hydrolysent en oses ou holosides plus simples. Ils se divisent en deux groupes: les holosides micromoléculaires et les holosides macromoléculaires.* Au premier groupe se rattachent les holosides dont les propriétés sont semblables à celles du sucre de canne. Ils sont en majorité cristallisables, solubles dans l'eau, de saveur sucrée et de poids moléculaire déterminé. Les plus simples d'entre eux sont les diholosides.

167. Propriétés et structure des diholosides (disaccharides). On appelle *diholosides (disaccharides) les glucides qui s'hydrolysent en donnant deux molécules d'oses.*

Citons comme exemples de diholosides: 1) le sucre de canne ou de betterave, appelé saccharose; 2) le sucre de malt ou maltose; 3) le sucre de lait ou lactose; 4) le cellobiose. La composition de ces diholosides s'exprime par une formule unique $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Le saccharose s'hydrolyse en glucose *D* et en fructose *D*.

$$\underset{\text{saccharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{glucose } D}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructose } D}{C_6H_{12}O_6}$$

Par hydrolyse le maltose et le cellobiose donnent du glucose *D* seulement:

$$\underset{\text{maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{glucose } D}{2C_6H_{12}O_6}$$

Le lactose s'hydrolyse en glucose *D* et en galactose *D*:

$$\underset{\text{lactose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{glucose } D}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{galactose } D}{C_6H_{12}O_6}$$

L'hydrolyse des diholosides s'effectue sous l'action d'acides ou d'enzymes, action ayant un caractère sélectif. L'invertase, l'une des enzymes des levures, hydrolyse le saccharose mais n'agit pas sur le lactose; par contre, l'émulsine dissocie le lactose mais non le saccharose. L'hydrolyse des diholosides est une réaction réversible:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightleftarrows C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Telle enzyme qui, en présence d'un excès d'eau, hydrolyse un diholoside donné, provoque la formation de celui-ci en solution concentrée: le maltose est hydrolysé par la maltase des levures en glucose; par contre, sous l'action de la maltase, une solution concentrée de glucose peut se transformer en maltose. Le cellobiose donne du glucose sous l'influence de l'émulsine, mais en présence de cette même émulsine et en solution concentrée, le glucose forme du cellobiose. Le saccharose n'a pu jusqu'ici être obtenu par synthèse.

Certains diholosides réduisent la liqueur de Fehling, forment des phénylhydrazones et osazones; leur molécule renferme donc un carbonyle ou un groupement facilement transformable en carbonyle. D'autres diholosides ne possédant pas ce groupement, ne donnent pas les réactions ci-dessus. Le maltose, le lactose et le cellobiose sont du premier type. Le saccharose est le plus important des diholosides du second type.

Saccharose. Le saccharose s'hydrolyse en glucose *D* et en fructose *D*. Dans la molécule de saccharose, les résidus de glucose *D* et de fructose *D* sont donc liés par un oxygène et la formule du saccharose se déduit des formules du glucose et du fructose par élimination des éléments de l'eau à partir de deux groupes hydroxyles. Le saccharose n'ayant ni les propriétés d'un cétose ni celles d'un aldose (il ne réduit pas la liqueur de Fehling et ne forme ni phénylhydrazone ni osazone), il faut admettre que sa molécule ne renferme ni carbonyle ni groupement aisément transformable en carbonyle. L'élimination des éléments de l'eau doit donc se produire à partir de deux hydroxyles glucosidiques (formation d'une liaison oside-oside), ce qui explique l'absence de groupe fonctionnel actif dans la molécule de saccharose:

glucose + fructose → saccharose + H_2O

Maltose et lactose. Le maltose s'hydrolyse en deux molécules de glucose *D*. Il renferme donc deux résidus de glucose *D* liés par un oxygène. Le maltose s'oxyde, en fixant un oxygène, en monoacide; il forme une phénylhydrazone avec la phénylhydrazine. Sa molécule renferme donc un groupe aldéhyde ou un groupement facilement transformable en groupe aldéhyde. C'est pourquoi l'élimination des éléments de l'eau doit se faire aux dépens d'un hydroxyle glucosidique de la première molécule et d'un hydroxyle non glucosidique de la seconde. On a prouvé que cet hydroxyle est celui du quatrième

carbone (apparition d'une liaison oside-ose) :

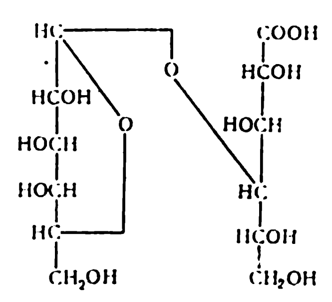
glucose + glucose → maltose + H_2O

La présence d'un hydroxyle glucosidique permet au maltose de réagir sous forme aldéhydique :

La structure du lactose est identique à celle du maltose, à ceci près que le rôle d'une molécule de glucose y est joué par une molécule de galactose *D*:

lactose (forme aldéhydique)

L'oxydation ménagée du lactose conduit à la formation d'acide lactobionique ce qui prouve que le groupe aldéhydique subsiste sur le résidu de glucose et non sur le résidu de galactose :



L'acide lactobionique s'hydrolyse en galactose *D* et en acide gluconique *D*, l'acide que l'on obtient par oxydation du glucose *D* :

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH$$

Dans les molécules de lactose et de maltose, ce résidu de glucose dans lequel subsiste un groupement transformable en groupe aldéhydique peut se trouver sous forme d'α-glucose *D* ou β-glucose *D*. Le lactose et le maltose peuvent donc exister sous les deux formes α et β qui s'échangent facilement l'une en l'autre, et dont les solutions sont aptes à la mutarotation. Quant au premier résidu d'ose, il entre dans la composition de la molécule de diholoside sous une forme bien déterminée. Ainsi, dans le maltose, le premier résidu est un résidu d'α-glucose *D*.

Cellobiose. La structure du cellobiose diffère de celle du maltose par le premier résidu de sa molécule qui est de β-glucose *D* ce qui est prouvé comme suit : le maltose et le cellobiose sont tous deux dérivés du glucose *D* dans lequel l'hydrogène de l'hydroxyle glucosidique est remplacé par le résidu d'une seconde molécule de glucose ; ils sont donc construits sur le modèle des hétérosides. Les hétérosides de la série α sont hydrolysés par la maltase, ceux de la série β par l'émulsine. La maltase n'agit pas sur le cellobiose que l'émulsine hydrolyse. Ceci permet de rattacher le cellobiose à la série β.

168. Saccharose. Le saccharose, sucre de canne ou de betterave, est le sucre ordinaire. Il est extrêmement répandu dans les végétaux. Il joue un grand rôle dans la vie de l'homme, étant un aliment très important et savoureux. Le saccharose est bien assimilé par l'organisme humain ; la combustion de 1 g de saccharose dégage 4 000 cal.

Le saccharose forme des cristaux transparents incolores (Fus. 160°) ; fondu, il durcit en une masse transparente amorphe, le caramel. La solution de saccharose est dextrogyre. Par hydrolyse, le saccharose forme des quantités équimoléculaires de glucose *D* et

de fructose *D*. Mais le mélange de quantités égales de glucose et de fructose est lévogyre. Ainsi, l'hydrolyse du saccharose modifie le sens de la rotation du plan de polarisation. C'est pourquoi le processus de dissociation du saccharose en glucose et fructose est appelé *inversion* du sucre.

Le saccharose est très abondant dans les tiges de canne à sucre et dans la betterave sucrière. La première préparation de sucre à partir de la canne à sucre date de plus de 2 500 ans. Dès le début du XVIIIe siècle on trouva un procédé industriel de préparation du sucre à partir de la betterave sucrière.

Pour la fabrication du sucre, la betterave sucrière est découpée à la machine en cossettes, sorte de petits copeaux, que l'on traite ensuite par de l'eau chaude. L'eau extrait la quasi-totalité du sucre de la betterave; les cossettes épuisées servent d'aliment au bétail. La solution obtenue est de couleur foncée et renferme, en plus du sucre, une série d'impuretés (acides oxalique et phosphorique, matières protéiques, matières colorantes, etc.). On épure (par traitement à la chaux) la solution, on la filtre puis on l'évapore sous vide et on sépare les cristaux précipités (sucre cristallisé) dans des centrifugeuses.

Le liquide qui reste après extraction du sucre, est la *mélasse* qui renferme jusqu'à 50% de sucre et qui peut être soit utilisée de nouveau pour extraire ce dernier, ou bien être transformée en alcool. Pour extraire le sucre de la mélasse, on la porte à ébullition avec une solution de $Sr(OH)_2$; il se forme ainsi le saccharate insoluble $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$, que l'on filtre et décompose par le gaz carbonique en milieu aqueux:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO + 2CO_2 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + 2SrCO_3$$

Le sirop obtenu est traité comme il a été décrit ci-dessus.

Le sucre cristallisé blanc contient jusqu'à 99,9% de saccharose. Pour obtenir du sucre encore plus pur, dit « raffiné », on dissout le sucre cristallisé dans l'eau, on filtre à travers du noir d'os et on évapore jusqu'à ce qu'on obtienne une bouillie épaisse. On la verse dans des formes, on la lave après solidification à l'aide de sirop pur et on sèche sous pression réduite.

Le traitement de la canne à sucre est le même que celui de la betterave.

169. Maltose. Lactose. Cellobiose. Le *maltose* résulte de l'action de la diastase du malt * ou de la ptyaline de la salive sur l'amidon. C'est un produit intermédiaire des distilleries et brasseries.

Le maltose cristallise avec une molécule d'eau; sa solution est dextrogyre, il est environ 40% moins doux que le sucre. Il fermen-

---

* Maltase. (*N.d.T.*)

te sous l'action des levures, car la maltase l'hydrolyse en glucose *D*.

Le lactose se trouve dans le lait (4 à 5% dans le lait de vache et 5 à 8% dans le lait de femme). Pour l'obtenir, on utilise le petit-lait qui reste après élimination de la graisse et des matières protéiques du lait.

Le lactose cristallise avec une molécule d'eau; son pouvoir rotatoire est de +52° (à la fin de la mutarotation); il est environ 70% moins doux que le saccharose. Il fermente sous l'action de certaines levures lactiques qui renferment la lactase, et se dissocie en glucose *D* et en galactose *D*. Les levures de vin et de bière ne contiennent pas de lactase, et ne font pas fermenter le lactose. Celui-ci est parfois utilisé pour l'alimentation diététique.

Le *cellobiose* est obtenu sous forme d'ester acétique (octoacétate) lorsqu'on traite le cellulose par l'anhydride acétique et l'acide sulfurique concentré. Le cellobiose est une poudre cristallisée, très peu sucrée, soluble dans l'eau, il est dextrogyre, présente le phénomène de mutarotation et il réduit la liqueur de Fehling.

HOLOSIDES À POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ (POLYHOLOSIDES, POLYSACCHARIDES)

Les holosides macromoléculaires sont insolubles dans l'eau; certains ne forment que des solutions colloïdales. Chauffés, ils se décomposent sans fondre.

Les principaux holosides à poids moléculaire élevé sont l'amidon, la cellulose, le glycogène et l'inuline.

170. Amidon. L'*amidon* $(C_6H_{10}O_5)_x$ se trouve dans les plantes dont il constitue une réserve nutritive. C'est l'un des produits de base de l'alimentation de l'homme et des animaux herbivores. Il s'accumule sous forme de grains de dimension et de forme variables, surtout dans les tubercules et les graines de plantes. Les tubercules de pomme de terre renferment environ 20 % d'amidon et 75 % d'eau; les grains de blés contiennent jusqu'à 70 % d'amidon.

L'amidon est une poudre blanche insoluble dans l'eau. A chaud, il forme avec l'eau de l'empois d'amidon. En présence d'iode, l'amidon prend une coloration bleu foncé qui disparaît à chaud et reapparaît à froid. L'amidon ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Le grain d'amidon est constitué par deux polyholosides différents: l'*amylopectine* qui est l'enveloppe du grain et l'*amylose*, la partie interne du grain. Le rapport quantitatif d'amylopectine et d'amylose est environ 2 à 1. L'amylopectine forme l'empois d'amidon; l'amylose donne une solution colloïdale vraie ne présentant aucune propriété d'empois. L'amylose est coloré par l'iode en bleu pur, l'amylopectine en violet rougeâtre. L'amylose est un glucide, l'amylopectine est l'ester phosphorique d'un autre glucide.

Les molécules d'amylose possèdent la structure linéaire et les molécules d'amylopectine ont la chaîne ramifiée.

En fixant l'eau, l'amidon s'hydrolyse partiellement en glucides plus simples. Il se transforme d'abord en *amidon soluble* *, qui est ensuite dissocié en *dextrines*. L'hydrolyse des dextrines donne du maltose. La molécule de maltose se dissocie en deux molécules de glucose *D*. Ainsi le produit final de l'hydrolyse de l'amidon est le glucose *D*:

$$\underset{\text{amidon}}{(C_6H_{10}O_5)_x} + xH_2O \longrightarrow \underset{\text{glucose}}{xC_6H_{12}O_6}$$

L'amidon s'hydrolyse également lorsqu'on le porte à ébullition avec des acides ou sous l'action d'enzymes telles la *diastase* du malt et la *ptyaline* de la salive qui hydrolysent l'amidon en maltose. La réaction aveo l'iode permet d'observer la dissociation progressive de l'empois d'amidon sous l'action d'acides ou d'enzymes. La solution initiale donne une coloration violette; les prises d'essai des stades ultérieurs de l'hydrolyse ont la couleur brun-rouge. Ces colorations sont caractéristiques des dextrines macromoléculaires. Les dextrines micromoléculaires virent au jaune. Les oses et les holosides micromoléculaires ne sont pas colorés par l'iode.

171. Dextrines. Les dextrines, substances solides solubles dans l'eau, sont des holosides macromoléculaires plus simples que l'amidon. Elles réduisent la liqueur de Fehling. Industriellement, on les prépare par chauffage de l'amidon à 180-200° (150° seulement si l'amidon a été préalablement humecté d'acide chlorhydrique ou nitrique).

Les dextrines sont très utilisées dans l'industrie en tant que colles, comme agent épaississant pour colorants, dans l'impression à l'indienne, etc. La croûte du pain est composée de dextrines. Elles sont également contenues dans toute la masse du pain cuit. L'essentiel du processus de panification réside dans la transformation de l'amidon insoluble en dextrines solubles, plus facilement assimilables par l'organisme.

172. Glycogène. Inuline. Le *glycogène* $(C_6H_{10}O_5)_x$ joue dans l'organisme vivant le même rôle de réserve nutritive que l'amidon pour les plantes. Il est stocké essentiellement dans le foie (jusqu'à 10%) et dans les muscles. C'est une poudre blanche amorphe, assez soluble dans l'eau chaude avec laquelle il forme une solution colloïdale qui coagule en présence d'une faible quantité de sels. Il prend une coloration jaune-rouge avec l'iode. La solution de glycogène est dextrogyre. L'hydrolyse du glycogène par les acides et les enzymes donne du glucose *D*.

---

* Amidon qui se dissout dans l'eau chaude sans former d'empois d'amidon.

L'*inuline* $(C_6H_{10}O_5)_x$ sert de réserve nutritive à certaines plantes ainsi que l'amidon, mais elle n'est pas aussi répandue que celui-ci. On la rencontre dans les tubercules de dahlia (10 à 12%), dans les racines de chicorée (10 %), les artichauts, les narcisses et dans bien d'autres plantes.

C'est une poudre blanche, très soluble dans l'eau chaude, non colorée par l'iode; sa solution est dextrogyre. Hydrolysée par les acides et les enzymes, elle donne du fructose *D*.

173. Cellulose. La *cellulose* $(C_6H_{10}O_5)_x$ est le constituant essentiel des enveloppes des cellules végétales. Généralement, elle ne s'y trouve pas à l'état pur mais accompagnée de substances dites « incrustantes » (p. 329). Le coton hydrophile, les tissus de coton et de lin, les papiers-filtres de bonne qualité sont essentiellement constitués de cellulose, légèrement modifiée en cours d'élaboration. La cellulose naturelle la plus pure est la fibre de coton qui renferme 85 à 90 % de cellulose et 6-8 % d'eau. La lignine des conifères en contient environ 50 % ; les arbres à feuilles beaucoup moins.

La cellulose est insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool. Dans les conditions ordinaires, elle est assez stable vis-à-vis des acides et bases dilués et des oxydants faibles.

La cellulose est soluble dans la liqueur de Schweitzer (solution ammoniacale de composé complexe $Cu(NH_3)_n(OH)_2$, dans la solution chlorhydrique de chlorure de zinc, dans l'acide sulfurique concentré.

L'extraction de la cellulose, à l'état plus ou moins pur, est effectuée en grandes quantités pour la production du papier. Jusqu'au milieu du XIX[e] siècle, pour la fabrication du papier on utilisait presque exclusivement des chiffons de lin et de coton constitués de cellulose presque pure. Avec l'accroissement de la publication de livres et de journaux, les papiers fabriqués à partir de chiffons sont devenus tout à fait insuffisants, c'est pourquoi on mit au point des procédés de préparation de la cellulose à partir de la lignine. Actuellement, les papiers les plus ordinaires sont préparés par traitement de la lignine de sapin. Ces papiers deviennent cassants au stockage, en particulier à la lumière. On fabrique des papiers de qualité supérieure à partir d'une pâte constituée d'un mélange de pâte de lignine et de la cellulose plus ou moins pure.

Le plus répandu des divers procédés de préparation industrielle de la cellulose est le procédé au disulfite dans lequel on fait cuire la lignine en copeaux (surtout de sapin) sous pression élevée dans d'énormes lessiveurs ou autoclaves, de 300 m³ de capacité et plus, avec une solution de disulfite de calcium $Ca(HSO_3)_2$. La lignine est détruite et passe partiellement en solution; la cellulose qu'elle renferme subsiste sous forme d'une masse fibreuse. A la fin de la cuisson, le contenu du lessiveur est envoyé dans un énorme décanteur,

réservoir de béton dont le fond est fait de plaques perforées dans lequel la cellulose est séparée de la solution et lavée à l'eau. Puis on l'essore à la presse, on la sèche et on l'expédie dans une papieterie pour un traitement ultérieur.

La solution séparée dans le décanteur, dite *lessive disulfitique*, contient des sucres pouvant être utilisés pour préparer de l'alcool par fermentation. Cet « alcool d'hydrolyse » servant à des usages techniques, a l'avantage de ne pas provenir d'une matière première alimentaire.

Outre la fabrication du papier, on utilise une quantité importante de cellulose dans la production de fibres synthétiques, plastiques, vernis et poudres.

Hydrolyse de la cellulose. Comme l'amidon, la cellulose est hydrolysée par les acides dilués donnant du glucose *D*:

$$(C_6H_{10}O_5)_x + xH_2O \longrightarrow xC_6H_{12}O_6$$

Cette équation ne traduit que le résultat final de l'hydrolyse qui est en réalité progressive et donne des substances de plus en plus simples.

Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, la cellulose se transforme en *amyloïde* qui bleuit en présence d'iode. Cette réaction est souvent utilisée pour détecter la cellulose. Parfois, au lieu d'acide sulfurique et d'iode, on emploie une solution d'iode et d'iodure de potassium dans une solution saturée de chlorure de zinc.

Industriellement, la formation d'amyloïde est utilisée pour la fabrication de papier parchemin: le papier non collé est plongé pendant quelques secondes dans l'acide sulfurique à 80%, il est ensuite lavé à l'eau puis avec une solution d'ammoniac; il se forme alors à la surface du papier une couche d'amyloïde qui rend le papier imperméable à l'eau.

Sous l'action d'acides minéraux (chlorhydrique, sulfurique) la cellulose est partiellement hydrolysée et donne un corps cassant qui se pulvérise aisément, réduit la liqueur de Fehling et se dissout partiellement dans les alcalis. Il s'agit d'un mélange de cellulose et de produits provenant de sa décomposition et de son hydrolyse.

Imprégnée d'acide (même dilué), puis séchée, surtout dans un courant d'air chaud, la cellulose se réduit facilement en poudre, propriété qu'on utilise pour extraire la laine des vieilles étoffes fabriquées d'un filé mixte (coton et laine).

En présence d'acides plus forts l'hydrocellulose subit une hydrolyse plus poussée avec formation d'holosides de plus en plus simples. Le produit final de l'hydrolyse de la cellulose est le glucose.

Industriellement, on utilise pour saccharifier la cellulose, les déchets de lignine (provenant des usines de travail du bois) que l'on

chauffe sous pression avec une solution à 0,1% d'acide sulfurique; le sirop ainsi obtenu est transformé en alcool éthylique.

Suivant un autre procédé, on opère à froid, traitant la cellulose par l'acide chlorhydrique de densité 1,21. Les produits d'hydrolyse chauffés pour éliminer la majeure partie de l'acide chlorhydrique sont ensuite neutralisés par la soude. On les utilise alors pour l'alimentation du bétail.

La dégradation de la cellulose peut être provoquée par des microorganismes. De tels processus jouent un grand rôle dans la nature, c'est ainsi que se décomposent les résidus végétaux à la surface de la terre. L'un de ces processus provoque la dégradation des constructions en bois par des champignons qui, à l'aide de l'oxygène de l'air, oxydent la cellulose en CO_2 et H_2O. La fermentation méthanique de la cellulose, provoquée par certains types de bactéries au fond des eaux stagnantes, est très importante. Elle est anaérobie (c'est-à-dire qu'elle s'effectue à l'abri de l'air) et donne du méthane, du gaz carbonique et des acides gras.

Comportement de la cellulose vis-à-vis des bases. La cellulose, relativement sensible à l'action des acides, est très stable vis-à-vis des bases.

En présence de solutions froides d'alcalis caustiques, elle gonfle fortement et absorbe la base de la solution, en formant avec elle des composés chimiques dite *alcalicellulose*. Avec une solution à 18% de soude caustique, on obtient un composé moléculaire $[(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH]$ qu'on peut laver à l'alcool pour éliminer la solution de soude caustique, puis sécher.

L'alcalicellulose s'hydrolyse facilement en formant de l'*hydrocellulose* qui a la même composition chimique que la cellulose native mais est plus hygroscopique. Elle se déshydrate plus difficilement que la cellulose; elle prend bien la couleur mais est moins stable aux agents chimiques.

L'imprégnation des tissus et filés de coton d'un alcali, suivie de rinçage à l'eau, s'appelle *mercerisation*. Elle réduit leurs dimensions d'environ 20%, le tissu devient plus dense et le filé plus épais, leur résistance à la rupture est accrue. La réduction des dimensions et l'augmentation de la résistance subsistent après lavage à l'eau destiné à éliminer l'alcali. Si on s'oppose mécaniquement à la contraction, c'est-à-dire si on effectue la mercerisation du tissu ou filé à l'état étiré, les fibres acquièrent un brillant soyeux.

Oxydation de la cellulose. En faisant agir sur la cellulose divers oxydants (chlore humide et ses oxydes, eau oxygénée, permanganate de potassium), on l'oxyde progressivement en formant différents types d'*hydroxycellulose*, mélange de cellulose native et de ses produits d'oxydation. L'hydroxycellulose renferme des corps à groupes aldéhydiques et carboxyles; elle réduit la liqueur de Fehling,

donne une coloration framboise avec le réactif de Schiff et est souvent soluble dans les alcalis.

L'oxygène de l'air qui dans les conditions ordinaires est presque sans action sur la cellulose, agit par contre en milieu alcalin et à température élevée. La fusion alcaline de la cellulose en présence d'air provoque son oxydation en acide oxalique.

174. Esters et éthers cellulosiques. La cellulose renferme des hydroxyles, trois hydroxyles par groupe $C_6H_{10}O_5$, on doit donc écrire la formule la plus simple $C_6H_7O_2(OH)_3$.

On connaît des esters cellulosiques qui contiennent trois résidus de monoacide par groupe $C_6H_{10}O_5$. Les plus importants de ces esters cellulosiques sont ceux des acides nitrique, acétique et xanthogénique $C_2H_5OCS-SH$ (p. 387).

On prépare les esters nitriques de la cellulose (nitrates) en traitant la cellulose par un mélange sulfonitrique. Si on considère un seul groupe $C_6H_{10}O_5$, on peut représenter le déroulement de la réaction par les équations suivantes:

$$C_6H_7O_2\begin{cases} O-\boxed{H+H-O}-NO_2 \\ O-\boxed{H+H-O}-NO_2 \\ O-\boxed{H+H-O}-NO_2 \end{cases} \longrightarrow C_6H_7O_2\begin{cases} O-NO_2 \\ O-NO_2 \\ O-NO_2 \end{cases} + 3H_2O$$

trinitrate
de cellulose

$$C_6H_7O_2\begin{cases} O-\boxed{H+H-O}-NO_2 \\ O-\boxed{H+H-O}-NO_2 \\ O-H \end{cases} \longrightarrow C_6H_7O\begin{cases} O-NO_2 \\ O-NO_2 \\ OH \end{cases} + 2H_2O$$

dinitrate
de cellulose

$$C_6H_7O_2\begin{cases} O-\boxed{H+H-O}-NO_2 \\ O-H \\ O-H \end{cases} \longrightarrow C_6H_7O_2\begin{cases} O-NO_2 \\ OH \\ OH \end{cases} + H_2O$$

mononitrate
de cellulose

La nitration * conduit généralement à un mélange d'esters nitriques.

Le mélange des produits de nitration de la cellulose à forte teneur en azote (13-13,6%) est appelé *pyroxyline*. Comprimée, celle-ci est utilisée comme explosif. Elle ne convient pas au chargement des

* Ici le terme nitration est impropre, car il désigne habituellement le processus de formation de dérivés nitrés possédant une liaison carbone-groupe nitré $C-NO_2$.

armes à feu, car elle explose trop rapidement. Pour ralentir son explosion, on la traite par l'alcool, l'éther et par d'autres corps. Puis, à partir de la masse plastique obtenue, on fabrique des cordons et tubes de *poudre sans fumée* (brevetée en 1886).

Le nitrate de cellulose renfermant 11 à 12% d'azote est appelé *colloxyline*. En solution dans un mélange alcool-éther elle est utilisée en médecine sous le nom de *collodion*.

Autrefois le nitrate de cellulose fut consommé en très grandes quantités pour la production de celluloïd, de pellicule cinématographique, de vernis et d'émaux peu coûteux, résistants et à séchage rapide. Pour préparer le celluloïd, on mélange à chaud la colloxyline avec du camphre et une petite quantité d'alcool, puis on fait passer la masse obtenue dans des laminoirs chauffés qui la transforment en minces feuilles usinées à chaud à la presse hydraulique. Le celluloïd servait à la fabrication de divers objets d'usage courant *. Pour fabriquer des pellicules cinématographiques, on dissout la colloxyline et le camphre dans un mélange d'acétone et d'alcool amylique, et on fait passer la solution sur une bande métallique mobile à travers une fente étroite. La pellicule obtenue après évaporation de la majeure partie des solvants est séchée à l'air. Par suite de son inflammabilité et des risques qui en découlent, le celluloïd a perdu beaucoup de son importance et est de plus en plus supplanté par des matières plastiques ininflammables. De même, dans l'industrie des films, le nitrate de cellulose inflammable a été remplacé par le triacétate de cellulose ininflammable.

Les vernis cellulosiques (*nitrolaques*) sont des solutions de colloxyline dans des solvants organiques, avec des additifs spéciaux (diluants plastifiants) donnant à la pellicule les propriétés exigées (adhérence, résistance, élasticité). En ajoutant aux vernis des pigments minéraux ou organiques, on obtient des peintures et émaux nitrés.

Ces vernis, peintures et émaux sont utilisés pour colorer différents objets. L'industrie automobile en consomme de grandes quantités.

Les esters acétiques de la cellulose sont les *acétates de cellulose*:

$$C_6H_7O_2\begin{cases} O-CO-CH_3 \\ O-CO-CH_3 \\ O-CO-CH_3 \end{cases} \qquad C_6H_7O_2\begin{cases} O-CO-CH_3 \\ O-CO-CH_3 \\ OH \end{cases}$$

triacétate de cellulose — diacétate de cellulose

Les solutions d'acétate de cellulose dans l'acétone servent à fabriquer des rayonnes. L'acétate de cellulose plastifié et l'acétobu-

* Le verre triplex se compose de deux plaques de verre séparées par un revêtement de celluloïd ou de cellon.

tyrate de cellulose (mélange d'éther cellulosique et d'acides acétique et butyrique) sont utilisés dans la préparation des plastiques. On en fait des volants d'automobiles et d'autres articles par moulage sous pression. Outre les esters, il en existe des éthers cellulosiques telle la *triéthylcellulose* $C_6H_7O_2(OC_2H_5)_3$ que l'on obtient en traitant de l'alcalicellulose par du chlorure d'éthyle en milieu alcalin et qui sert à fabriquer des plastiques. L'éther cellulosique nommé *car-*

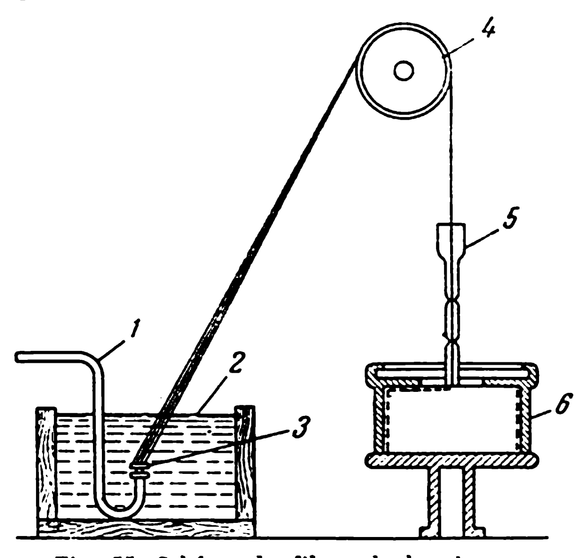


Fig. 55. Schéma du filage de la viscose:
1 — tuyau d'admission; 2 — bain coagulant; 3 — manchon-filière; 4 — poulie; 5 — entonnoir de verre; 6 — centrifugeuse

boxyméthylcellulose, qui est soluble dans l'eau et se prépare par esthérification de l'acide monochloracétique, est largement employé comme agent tensio-actif dans l'industrie pétrolière (forage), pour la production de détergents dont il augmente le pouvoir détersif et moussant, ainsi que dans l'industrie textile pour la teinture et l'apprêt des tissus.

175. Fibres artificielles. Le traitement chimique de la cellulose a pris récemment une importance exceptionnelle en raison du développement rapide de l'industrie des fibres artificielles.

Le plus important des divers procédés de production des fibres artificielles est celui « à la viscose ».

1. *Rayonne viscose.* Dans le procédé à la viscose, on traite d'abord la cellulose par la soude caustique, qui la transforme en alcalicellulose. L'alcalicellulose est soumise à l'action du sulfure de carbone dans de grands tambours à rotation lente. Il en résulte la formation

d'une masse de couleur orangée, qui est le xanthate de cellulose. En dissolvant le xanthate dans une solution de soude caustique diluée, on obtient une solution visqueuse appelée *viscose*. L'action des acides sur la viscose neutralise la soude caustique et élimine le sulfure de carbone du xanthate. On obtient l'hydrocellulose précipitée en solution.

Le schéma de fabrication des fils de viscose est le suivant.

La viscose, arrivant avec une certaine vitesse par le tuyau *1* (fig. 55), immergé dans le bain coagulant *2* renfermant une solution de sulfate de sodium et d'acide sulfurique, est injectée à travers une série d'ouvertures de 0,1 mm de diamètre, percées dans le manchon-filière spécial *3* fixé à l'extrémité du tube. Le fil formé, qui se compose de 40 à 60 fibres (suivant le nombre d'ouvertures de la filière), s'enroule d'abord sur la poulie tournante *4*, puis, par l'entonnoir de verre *5*, tombe à l'intérieur du tambour d'aluminium à rotation rapide (5 000 à 6 000 tr/mn et plus) de la centrifugeuse *6*. Le fil est projeté sur les parois du tambour par la force centrifuge; ce faisant, il se dispose en spires régulières, étiré et orienté simultanément.

Si on injecte la cellulose dans la solution coagulante à travers d'étroites fentes, on obtient de fines pellicules transparentes de *cellophane* qu'on plastifie ensuite avec de la glycérine pour en améliorer les propriétés mécaniques. La cellophane est utilisée pour l'emballage d'articles divers.

La matière première de la viscose est la cellulose extraite de la lignine par le procédé au disulfite.

2. La *rayonne d'acétate* est produite à partir de l'acétate de cellulose dissout dans l'acétone. La solution obtenue est injectée à travers des filières, puis le faisceau de fils est soumis à l'action de l'air chaud qui élimine les vapeurs de solvant. Ce procédé est appelé filage à sec. La matière première utilisée est le linter, courte fibre de coton (jusqu'à 5 mm de long).

3. La *rayonne cuproammoniacale* s'obtient à partir d'une solution de cellulose dans une solution ammoniacale d'hydroxyde de cuivre. La solution de cellulose est injectée, par l'intermédiaire d'une filière, dans un bain d'eau chaude et d'acide sulfurique dilué. Elle y coagule et précipite sous forme d'hydrocellulose. La matière première de la rayonne au cuivre est également le linter.

L'industrie des textiles artificiels débuta en 1884 en France *.

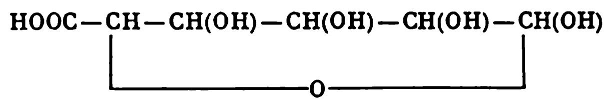
176. Hémicelluloses et pectines. Dans les enveloppes de cellules végétales, on rencontre toujours en plus de la cellulose des glucides très voisins de celle-ci, appelés *hémicelluloses*. Elles se divisent en hexosanes $(C_6H_{10}O_5)_x$ et pentosanes $(C_5H_8O_4)_x$. Les produits d'hydro-

* Procédé Chardonnet. (*N.d.T.*)

lyse des hexosanes sont le glucose et d'autres hexoses (galactose, fructose) ; ceux du pentosane : le xylose et l'arabinose. Les hémicelluloses s'hydrolysent plus facilement que la cellulose ; à la différence de celle-ci, elles sont solubles dans les alcalis.

Les *gommes*, les *pectines* et les *mucilages* sont étroitement liés aux pentosanes. Les gommes (telles la gomme de cerisier et la gomme arabique qui provient de certaines variétés d'acacias tropicaux) sont des sucs végétaux solidifiés à l'air.

Les pectines sont très abondantes dans les fruits de certaines plantes (groseille, fraise des bois, pommes). En présence de pectines, les sirops de fruits sucrés, portés à ébullition puis refroidis, peuvent devenir gélatineux. Ce pouvoir gélifiant des pectines est utilisé dans la production de confitures et de gelées. Les pectines sont les sels de calcium et de magnésium de l'acide *polygalacturonique*. L'acide galacturonique *D* est l'un des acides stéréo-isomères de formule générale :



On peut le considérer comme le produit de l'oxydation du groupe CH_2OH du galactose *D*. Dans l'acide polygalacturonique *D*, l'enchaînement des résidus monomères est identique à celui des résidus de glucose dans la molécule de cellulose.

Dans les pectines, une partie des carboxyles sont estérifiés par des méthyles. Les pectines naturelles sont mélangées à des holosides qui, par hydrolyse, donnent du galactose *D* (galactanes) et de l'arabinose *D* (arabanes).

Lignine. La lignine est une des substances incrustantes essentielles de la cellulose. Le bois de pin en renferme environ 34%, celui de hêtre 22,5%. Elle se compose de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, le pourcentage de carbone y étant plus élevé que dans la cellulose. Cependant, la composition de la lignine n'est pas déterminée avec précision. La lignine est moins résistante aux agents chimiques que la cellulose. Elle renferme une grande quantité de groupes méthoxyles ce qui explique la formation d'alcool méthylique lors de la pyrogénation du bois.

La pyrogénation de la cellulose pure ne donne pas d'alcool méthylique. Par fusion alcaline de la lignine suivie d'oxydation par l'ozone, on obtient des composés aromatiques.

DÉRIVÉS NITRÉS (nitro-alcanes)

177. Structure et procédés d'obtention des dérivés nitrés. *On appelle dérivés nitrés les corps qui renferment un groupement nitré* NO_2 *dont l'azote est directement lié à un carbone.*

Le nitrométhane $CH_3—NO_2$, le nitroéthane $C_2H_5—NO_2$, exemples de dérivés nitrés, sont les isomères des esters nitreux. Ils ont des points d'ébullition plus élevés que ces derniers.

Dérivés nitrés	Eb. °C	Esters nitreux	Eb. °C
CH_3-NO_2	101,5	CH_3-O-NO	—12
$CH_3-CH_2-NO_2$	114,0	C_2H_5-O-NO	17
$CH_3-CH_2-CH_2-NO_2$	131,6	C_3H_7-O-NO	57

Par réduction, les dérivés nitrés se transforment en amines, alors que la réduction des esters nitreux donne des alcools et de l'ammoniac :

$$\underset{\text{nitroéthane}}{C_2H_5-NO_2} + 3H_2 \rightarrow \underset{\text{éthylamine}}{C_2H_5-NH_2} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{nitrite d'éthyle}}{C_2H_5-O-NO} + 3H_2 \rightarrow C_2H_5-OH + NH_3 + H_2O$$

Selon le carbone lié au groupe nitré, on distingue les dérivés nitrés primaires, secondaires et tertiaires :

$$CH_3CH_2CH_2-NO_2 \qquad CH_3-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-CH_3 \qquad CH_3-\underset{\underset{NO_2}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

nitropropane primaire (1-nitropropane) — nitropropane secondaire (2-nitropropane) — nitrobutane tertiaire (2-nitro-2-méthylpropane)

Si on suppose que l'azote participe à une double liaison avec chacun des oxygènes la formule électronique du dérivé nitré est en

contradiction avec la règle de l'octet, l'azote étant entouré de dix électrons :

$$H_3C-N\begin{smallmatrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O \end{smallmatrix} \qquad H{:}\overset{H}{\underset{H}{C}}{:}N{::}O \quad {:}\ddot{O}{:}$$

Il faut donc adopter une autre disposition des électrons, que l'on représente généralement par la formule I ou II :

$$\underset{\text{I}}{H_3C-\overset{+}{N}\begin{smallmatrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown \bar{O} \end{smallmatrix}} \qquad \underset{\text{II}}{H_3C-N\begin{smallmatrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \searrow O \end{smallmatrix}}$$

Ces formules impliquent que les oxygènes liés à l'azote du dérivé nitré sont en quelque sorte différents, l'un étant lié à l'azote par deux paires d'électrons communs, l'autre par deux électrons seulement, provenant d'un même atome d'azote ; ces électrons complètent jusqu'à huit la couche électronique de l'oxygène. Ainsi l'oxygène acquiert une charge négative, et l'azote une charge positive, puisque la paire d'électrons ne lui appartient plus exclusivement. De telles liaisons sont dites *semipolaires*. Les corps à liaison semipolaire ont un fort moment dipolaire ; leurs points d'ébullition sont généralement supérieurs à ceux de leurs isomères dépourvus de liaison semipolaire.

Il faut signaler que les formules développées planes des dérivés nitrés citées ci-dessus sont simplifiées ; en effet, comme l'ont montré les études récentes, les deux oxygènes des dérivés nitrés sont absolument équivalents.

On convient de représenter ce phénomène à l'aide de flèches courbes, indiquant la direction de déplacement de la densité électronique :

$$R-\overset{+}{N}\begin{smallmatrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown O^- \end{smallmatrix}$$

Les dérivés nitrés des hydrocarbures saturés sont les *nitroparaffines*.

Les nitroparaffines ont été obtenues pour la première fois par action du nitrite d'argent sur les halogénures d'alcoyle :

$$C_2H_5I + AgNO_2 \longrightarrow C_2H_5-NO_2 + AgI$$

Il se forme simultanément une certaine quantité d'esters nitreux.

M. Konovalov (1886) prépara des dérivés nitrés de la série grasse en chauffant dans des tubes scellés des hydrocarbures saturés avec HNO_3 dilué, à 130-140°:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}-\boxed{H+HO}-NO_2 \rightarrow$$

hexane

$$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-NO_2+H_2O$$

2-nitrohexane

La substitution se produit sur le carbone le moins hydrogéné.

Maintenant la réaction de Konovalov est appliquée industriellement pour la nitration des hydrocarbures pétroliers.

La nitration est généralement effectuée par action du dioxyde d'azote sur les hydrocarbures en phase vapeur.

178. **Propriétés des dérivés nitrés.** Les homologues inférieurs des nitroparaffines sont des liquides incolores, d'odeur agréable, miscibles à l'alcool et à l'éther. Ils ne conduisent pas le courant électrique et sont peu solubles dans l'eau; ce sont des substances neutres. Cependant les dérivés nitrés primaires et secondaires se dissolvent lentement dans des solutions d'alcalis caustiques en neutralisant la base.

Dans les dérivés nitrés primaires et secondaires, l'hydrogène lié au carbone porteur du groupe nitré est remplaçable par un métal. Ainsi, si on mélange des solutions alcooliques de nitroéthane $C_2H_5NO_2$ et d'éthylate de sodium, il précipite des cristaux de composition $C_2H_4NaNO_2$. De tels dérivés métalliques sont très solubles dans l'eau. En solution aqueuse, leur conductibilité prouve qu'ils sont très dissociés. Ils ont de plus une réaction neutre au tournesol, ce sont donc des sels d'acides forts. On doit les considérer comme les sels d'acides tautomères des dérivés nitrés neutres:

$$CH_3-CH_2-NO_2 \qquad CH_3-CH=N\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \qquad CH_3-CH=N\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow ONa\end{matrix}$$

forme neutre — forme acide — dérivé métallique

Les formes acides des dérivés nitrés sont souvent appelées *dérivés isonitrés* *. L'addition d'un acide au dérivé métallique libère la

* La structure d'un dérivé isonitré peut se représenter ainsi:

$$CH_3-CH=\overset{+}{N}\begin{matrix}\diagup O^- \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

forme acide qui s'isomérise en dérivé nitré neutre:

$$CH_3-CH=N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\end{smallmatrix} + HCl \rightarrow \left[CH_3-CH=N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}\right] \rightarrow CH_3-CH_2-NO_2$$

Des phénomènes analogues s'observent chez les dérivés nitrés secondaires. Ils peuvent également réagir sous deux formes tautomères:

$$\begin{smallmatrix}R\\R'\end{smallmatrix}\!>CH-NO_2 \quad \text{et} \quad \begin{smallmatrix}R\\R'\end{smallmatrix}\!>C=N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

Ainsi le groupe nitré confère une mobilité à l'hydrogène qui se trouve sur le même carbone. Chez les dérivés nitrés tertiaires, le carbone lié au groupe nitré ne porte pas d'hydrogène, il ne peut donc participer à une telle substitution.

Les formes acides des dérivés nitrés de la série grasse n'ont pu être isolées, excepté celles de la série paraffino-aromatique.

En 1896, M. Konovalov et ses collaborateurs prouvèrent que le phénylnitrométhane pouvait exister sous deux formes.

Le *phénylnitrométhane* $C_6H_5-CH_2-NO_2$ peut être considéré comme un dérivé du nitrométhane CH_3-NO_2 dont un hydrogène a été remplacé par un phényle. C'est un liquide huileux, qui bout à 225-227°. Si on le dissout dans un alcali et qu'on acidule la solution obtenue, on obtient un précipité cristallisé (Fus. 84°) dont la composition est identique au phénylnitrométhane (forme tautomère):

$$C_6H_5-CH_2-NO_2 \xrightarrow{+NaOH} C_6H_5-CH=N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\end{smallmatrix} \xrightarrow{+HCl} C_6H_5-CH=N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

Après quelques heures, celui-ci se transforme en phénylnitrométhane liquide:

$$C_6H_5-CH=N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_5-CH_2-NO_2$$

La forme acide du phénylnitrométhane est très soluble dans l'eau; la solution présente d'abord une forte conductibilité qui diminue progressivement en fonction de l'isomérisation du phénylnitrométhane en forme neutre pour devenir enfin négligeable.

De tels corps neutres formant des sels d'acides forts isomères sous l'action des alcalis sont dits *pseudoacides*.

CHAPITRE XIII

AMINES (alcoylamines)

179. Structure des amines. *On appelle amines les dérivés de l'ammoniac dans la molécule duquel un ou plusieurs hydrogènes ont été remplacés par des radicaux hydrocarbures.*

Selon le nombre d'hydrogènes remplacés par des radicaux hydrocarbures, on distingue les amines primaires, secondaires et tertiaires (alcoylamines, dialcoylamines, trialcoylamines):

Ammoniac

$$H\diagdown \atop {H-N \atop H\diagup}$$

Amines primaires:

CH_3-NH_2 — méthylamine $\qquad$ $C_2H_5-NH_2$ — éthylamine

Amines secondaires:

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown \\ \quad NH \\ CH_3\diagup\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_2H_5\diagdown \\ \quad NH \\ C_2H_5\diagup\end{matrix}$$

diméthylamine $\qquad$ diéthylamine

Amines tertiaires:

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown \\ CH_3-N \\ CH_3\diagup\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_2H_5\diagdown \\ C_2H_5-N \\ C_2H_5\diagup\end{matrix}$$

triméthylamine $\qquad$ triéthylamine

Le groupe $-NH_2$, qui entre dans la composition des amines primaires est dit *groupe aminé*, le groupe $>NH$ des amines secondaires est nommé *groupe iminé.*

180. Propriétés des amines. La méthylamine, la diméthylamine et la triméthylamine sont des gaz, les homologues moyens sont des liquides, et les homologues supérieurs des solides. La densité relative croît, le point d'ébullition s'élève et la solubilité dans l'eau

diminue en fonction de l'allongement de la chaîne carbonée. Les amines supérieures sont insolubles dans l'eau et sont presque inodores. Les amines inférieures ont une odeur semblable à celle de l'ammoniac.

Par leurs propriétés chimiques, les amines sont très voisines de l'ammoniac.

1. Une propriété caractéristique de l'ammoniac est son aptitude à s'unir aux acides en formant des sels d'ammonium :

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

De même, les amines forment avec les acides des sels analogues aux sels d'ammonium :

$$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow [CH_3NH_3]Cl$$

méthylamine — chlorure de méthylammonium

$$(CH_3)_2NH + HCl \rightarrow [(CH_3)_2NH_2]Cl$$

diméthylamine — chlorure de diméthylammonium

$$(CH_3)_3N + HCl \rightarrow [(CH_3)_3NH]Cl$$

triméthylamine — chlorure de triméthylammonium

On peut considérer ces composés comme des dérivés des sels d'ammonium dans lesquels un ou plusieurs hydrogènes ont été remplacés par des radicaux hydrocarbures.

2. Les sels d'ammonium, sous l'action des alcalis, se décomposent facilement en dégageant de l'ammoniac libre :

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$

Il en est de même pour les sels d'amines qui libèrent de l'amine libre :

$$[CH_3NH_3]Cl + NaOH \rightarrow CH_3NH_2 + NaCl + H_2O$$

3. La solution aqueuse d'ammoniac colore le tournesol en bleu foncé, elle a donc des propriétés basiques ; les solutions aqueuses d'amines de la série grasse font également virer le tournesol au bleu.

Les propriétés alcalines des solutions aqueuses d'amines proviennent des dérivés de l'hydroxyde d'ammonium * qu'elles contiennent, dans lequel un ou plusieurs hydrogènes ont été remplacés par des

* *Ammoniaque* (solution aqueuse de gaz ammoniac) : NH_4OH. (*N.d.T.*)

radicaux hydrocarbures:

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightarrow [CH_3NH_3]OH$$

méthyl-amine → hydroxyde de méthyl-ammonium

$$(CH_3)_2NH + H_2O \rightarrow [(CH_3)_2NH_2]OH$$

diméthyl-amine → hydroxyde de diméthyl-ammonium

$$(CH_3)_3N + H_2O \rightarrow [(CH_3)_3NH]OH$$

triméthyl-amine → hydroxyde de triméthyl-ammonium

Ces hydroxydes ont des propriétés basiques plus fortes que celles de l'ammoniaque.

La comparaison entre les propriétés de l'ammoniac et celles des amines montre donc que nombre d'entre elles leur sont communes. Autrement dit, les amines sont des bases organiques.

Les bases organiques à radicaux aliphatiques sont, pour la plupart, des bases plus fortes que l'ammoniaque, étant plus fortement dissociées en solution (voir *Tableau 14*).

Tableau 14

Constantes de dissociation électrolytique de l'ammoniaque et des bases organiques

Base	Constante de dissociation	Base	Constante de dissociation
Ammoniaque	$1,79 \cdot 10^{-5}$	Diméthylamine	$5,20 \cdot 10^{-4}$
Méthylamine	$4,38 \cdot 10^{-4}$	Triméthylamine	$5,45 \cdot 10^{-4}$
Ethylamine	$5,60 \cdot 10^{-4}$	Diéthylamine	$9,6 \cdot 10^{-4}$
n-Propylamine	$4,70 \cdot 10^{-4}$	Triéthylamine	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Isopropylamine	$5,30 \cdot 10^{-4}$	Dipropylamine	$1,02 \cdot 10^{-3}$
n-Butylamine	$4,1 \cdot 10^{-4}$	Tripropylamine	$5,5 \cdot 10^{-4}$
Isobutylamine	$3,1 \cdot 10^{-4}$	Diisobutylamine	$4,8 \cdot 10^{-4}$
Isoamylamine	$5,0 \cdot 10^{-4}$		

A la différence de l'ammoniac, les amines peuvent brûler à l'air ce qui fut d'ailleurs à l'origine de leur découverte en 1848: Wurtz prit d'abord les vapeurs d'éthylamine (Eb. 17°) pour de l'ammoniac, jusqu'à ce qu'il ait observé fortuitement que ce gaz à odeur ammoniacale était capable de brûler à l'air.

Réaction avec l'acide nitreux. L'action de l'acide nitreux sur les amines primaires provoque un dégagement d'azote libre et la formation d'alcools :

$$CH_3-N\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + O=N-OH \rightarrow CH_3OH + N_2 + H_2O$$

Les dialcoylamines forment avec l'acide nitreux des *nitrosamines*, liquides jaunâtres, peu solubles dans l'eau :

$$(CH_3)_2N-\boxed{H+HO}-N=O \rightarrow \underset{\text{nitroso-diméthylamine}}{(CH_3)_2N-NO} + H_2O$$

Traitées par l'acide chlorhydrique concentré, les nitrosamines régénèrent les amines initiales ;

$$(CH_3)_2N-NO + HCl \rightarrow (CH_3)_4NH + NOCl$$

Les trialcoylamines restent stables vis-à-vis de l'acide nitreux (elles forment des sels).

Sels d'ammonium quaternaire. Le chauffage des amines tertiaires avec des halogénures d'alcoyle donne des sels d'ammonium quaternaire (réaction de quaternation) :

$$(CH_3)_3N + CH_3I \rightarrow \underset{\text{iodure de tétraméthyl-ammonium}}{[(CH_3)_4N]I}$$

Ces composés sont des corps cristallisés, solubles dans l'eau et fortement dissociés en solution aqueuse.

L'action de l'hydroxyde d'argent sur les iodures d'ammonium quaternaire donne des solutions d'hydroxydes d'ammonium quaternaire :

$$[(CH_3)_4N]^+ + I^- + Ag^+ + OH^- \rightarrow AgI + [(CH_3)_4N]^+ + OH^-$$

Ces hydroxydes sont des bases aussi fortes que la soude et la potasse caustiques. L'hydroxyde de tétraméthylammonium $[(CH_3)_4N]OH$ peut être obtenu sous forme d'un solide blanc, semblable aux alcalis caustiques.

181. Structure des sels ammoniacaux. La formation de chlorure d'ammonium à partir de l'ammoniac et de l'acide chlorhydrique peut s'effectuer comme suit. Dans la molécule d'ammoniac, trois des cinq électrons de valence de l'azote sont engagés dans des liaisons covalentes avec trois hydrogènes. Il ne reste donc qu'une paire d'électrons libre sur l'azote. L'ion hydrogène (proton) de l'acide s'unit au couple d'électrons libre de l'azote en formant un ion

ammonium chargé positivement :

$$\begin{array}{c}H\\ H:\ddot{N}:\\ H\end{array} + \overset{+}{H} + \left[:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\right]^- = \left[\begin{array}{c}H\\ H:\ddot{N}:H\\ H\end{array}\right]^+ + \left[:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\right]^-$$

Il est évidemment impossible, une fois l'ion ammonium formé, de distinguer lequel des hydrogènes « a utilisé » la paire d'électrons libre de l'azote. L'ion chlore n'est plus lié à aucun hydrogène. De même, on peut représenter ainsi la structure des sels d'amines :

$$\begin{array}{c}CH_3\\ H_3C:\ddot{N}:\\ H\end{array} + \overset{+}{H} + [NO_3]^- = \left[\begin{array}{c}CH_3\\ H_3C:\ddot{N}:H\\ H\end{array}\right]^+ + [NO_3]^-$$

L'addition des halogénures d'alcoyle aux amines tertiaires se fait suivant le schéma:

$$\begin{array}{c}CH_3\\ H_3C:\ddot{N}:\\ CH_3\end{array} + \begin{array}{c}CH_2:CH_3\\ :\ddot{\underset{..}{I}}:\end{array} = \left[\begin{array}{c}CH_3\\ H_3C:\ddot{N}:CH_2:CH_3\\ CH_3\end{array}\right]^+ + \left[:\ddot{\underset{..}{I}}:\right]^-$$

Les sels d'amines doivent être considérés comme des complexes. L'atome central y est l'atome d'azote dont l'indice de coordinence est quatre. Les hydrogènes et les alcoyles sont liés à l'azote et se trouvent dans la sphère de coordinence interne; le résidu acide ou hydroxyle se trouve dans la sphère de coordinence externe et s'élimine sous forme d'ion lors de la dissociation électrolytique.

182. Préparation des amines. Les amines peuvent être préparées suivant différents procédés.

1. *Action de l'ammoniac sur les halogénures d'alcoyle.* Pour réaliser cette réaction, on chauffe une solution alcoolique d'ammoniac avec de l'halogénure d'alcoyle. Prenons le cas de l'ammoniac et de l'iodure de méthyle.

L'ammoniac, en fixant une molécule d'acide iodhydrique, forme de l'iodure d'ammonium :

$$NH_3 + HI \longrightarrow [NH_4]I$$

De même, l'ammoniac réagit sur l'iodure de méthyle en formant de l'iodure de méthylammonium :

$$CH_3I + NH_3 \longrightarrow [(CH_3NH_3)]I$$

En présence de l'excès d'ammoniac, une partie de l'iodure de méthylammonium se décompose en libérant de la méthylamine:

$$[(CH_3NH_3]I + NH_3 \longrightarrow NH_4I + CH_3NH_2$$

Celle-ci fixe à nouveau l'iodure de méthyle, en formant de l'iodure de diméthylammonium:

$$CH_3NH_2 + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_2NH_2]I$$

qui est décomposé par l'ammoniac avec libération de diméthylamine:

$$[(CH_3)_2NH_2]I + NH_3 \longrightarrow NH_4I + (CH_3)_2NH$$

Il se forme ensuite de la triméthylamine:

$$(CH_3)_2NH + CH_3I \longrightarrow \underset{\text{iodure de triméthyl-ammonium}}{[(CH_3)_3NH]I}$$

$$[(CH_3)_3NH]I + NH_3 \longrightarrow NH_4I + \underset{\text{triméthyl-amine}}{(CH_3)_3N}$$

Enfin, la molécule de triméthylamine fixe encore une molécule d'iodure de méthyle, en formant de l'iodure de tétraméthylammonium:

$$(CH_3)_3N + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_4N]I$$

qui est un sel d'ammonium quaternaire. A la suite de ces réactions, on obtient donc un mélange de sels d'ammonium substitués.

2. *Chauffage des amides avec des solutions alcalines d'hypobromites ou d'hypochlorites.* Cette réaction donne lieu à une transposition qui provoque la liaison du groupe aminé au radical. Le mécanisme de la réaction est très complexe; son résultat final peut se traduire par l'équation:

$$R-CO-NH_2 + 2NaOH + NaClO \longrightarrow RNH_2 + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O$$

Cette réaction fut découverte en 1881 par Hoffmann *. Elle a une grande importance industrielle servant notamment à la préparation de l'acide anthranilique (p. 556), l'un des sous-produits de la synthèse de l'indigo.

---

* *August Hoffmann* (1818-1892), célèbre organicien allemand, est l'auteur d'une importante méthode de synthèse des amines grasses (par action de l'ammoniac sur les dérivés halogénés), qu'il étudia ensuite ainsi que les amines aromatiques. Il prépara le nitrobenzène à partir du goudron de houille, étudia l'indigo et fit la synthèse de deux autres colorants importants: la fuchsine et la rosaniline.

3. *Réduction des dérivés nitrés* à l'aide de l'étain et de l'acide chlorhydrique par exemple:

$$\underset{\text{nitrométhane}}{CH_3-NO_2}+6H \rightarrow \underset{\text{méthylamine}}{CH_3-NH_2} + 2H_2O$$

La préparation des amines à partir des dérivés nitrés de la série grasse présentait peu d'intérêt jusqu'à présent, du fait de l'obtention malaisée des nitrodérivés. Cependant, les progrès réalisés dans le domaine de la nitration des paraffines, à la suite des travaux de A. Toptchiev et A. Titov, rendent ce procédé très prometteur.

Pour la préparation des amines à partir des nitriles et des esters isocyaniques se reporter aux pages 373 et 378.

Les amines se forment dans la nature par la putréfaction des résidus organiques renfermant des matières protéiques.

183. Quelques amines. La *méthylamine* CH_3NH_2 se forme lors de la pyrogénation des os. A l'état libre, c'est un gaz qui se condense à —6,3°. Elle a une odeur semblable à celle de l'ammoniac mais aussi à celle du poisson. Elle est très soluble dans l'eau.

La *diméthylamine* $(CH_3)_2NH$ se trouve dans la saumure de hareng et se forme lors de la putréfaction du poisson; elle se condense à +6,9°.

La *triméthylamine* $(CH_3)_3N$ se trouve également dans la saumure de hareng et dans certaines plantes; on l'obtient lors de la pyrogénation de la mélasse de betterave; elle se condense à +2,8°.

La triméthylamine concentrée a une odeur ammoniacale. A faible concentration, son odeur est repoussante, elle est semblable à celle de la graisse de poisson et de l'huile de baleine. L'odeur de la triméthylamine est retenue très longtemps par les vêtements, la peau et les cheveux.

On obtient industriellement les alcoylamines par action de l'ammoniac sur les alcools correspondants aux hautes températures et sous pression élevée sur un catalyseur:

$$CH_3OH + NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 + H_2O$$
$$2CH_3OH + NH_3 \rightarrow (CH_3)_2NH + 2H_2O$$
$$3CH_3OH + NH_3 \rightarrow (CH_3)_3N + 3H_2O$$

La monométhylamine sert à préparer des agents tensio-actifs, les diméthylamine et diéthylamine sont des matières de base pour l'obtention des accélérateurs de la vulcanisation du caoutchouc.

L'*éthylènediamine* (1,2-diaminoéthane) $H_2NCH_2CH_2NH_2$ est la plus simple des diamines *. Les diamines sont très solubles dans l'eau, elles ont une odeur caractéristique et constituent des bases

* Amines à deux fonctions amines.

fortes puisqu'elles réagissent même avec le gaz carbonique de l'air. Elles forment des sels stables avec deux équivalents d'acide.

L'éthylènediamine peut être préparée par action de l'ammoniac sur le bromure d'éthylène :

$$BrCH_2CH_2Br + 2NH_3 \longrightarrow HBr \cdot H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot HBr$$

L'éthylènediamine est un liquide à odeur ammoniacale (Eb. 116,5°, Fus. 8,5°).

La *tétraméthylènediamine* (1,4-diaminobutane) ou *putrescine*

$$NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$$

et la *pentaméthylènediamine* (1,5-diaminopentane) ou *cadavérine*

$$NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$$

ont été découvertes dans les produits de décomposition des matières protéiques, et sont appelées *ptomaïnes* (du grec « ptôma », charogne) on les considérait auparavant comme des « poisons cadavériques ». Actuellement, on sait que la toxicité des matières protéiques en putréfaction ne résulte pas de la présence des ptomaïnes mais est due à d'autres corps de nature chimique inconnue.

La putrescine et la cadavérine sont des produits de l'activité vitale de nombreux bacilles (les bacilles du tétanos et du choléra, par exemple) et de champignons, on les trouve dans le fromage, l'ergot, la fausse oronge, la levure de bière, etc.

La putrescine fut découverte pour la première fois dans le pus. C'est un corps cristallisé (Fus. 27-28°, Eb. 158-160°). La cadavérine est un liquide qui bout à 178-179° ; on la trouve dans les cadavres en décomposition. Les réactions qui expliquent la structure de ces diamines sont données p. 351. La putrescine et la cadavérine sont des bases fortes.

La *spermine* $NH_2[CH_2]_3NHCH_2CH_2CH_2CH_2NH[CH_2]_3NH_2$ est une tétramine. On peut la considérer comme un dérivé de la putrescine dans laquelle deux hydrogènes, un par groupe aminé, sont remplacés par des groupes γ-aminopropyles. La spermine est la di-N-N'-(γ-aminopropyl)-putrescine. Elle a été extraite du sperme humain. On l'obtient facilement à partir du pancréas de bovins. La spermine est un corps cristallisé qui a une forte réaction alcaline.

Tout récemment, certaines diamines ont trouvé une utilisation pratique en tant que matière première de la production de fibres polyamides et de plastiques. Ainsi, l'*hexaméthylènediamine* $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ sert à la fabrication d'une fibre synthétique très précieuse, le nylon (p. 369).

AMINOALCOOLS ET ACIDES AMINÉS

184. **Aminoalcools (aminoalcanols).** Les aminoalcools sont des composés mixtes, renfermant à la fois des fonctions amine et alcool. Parmi les aminoalcools, l'*éthanolamine* ou *cholamine* (2-aminoéthanol-1) $HO-CH_2CH_2-NH_2$, qui présente un grand intérêt a particulièrement été étudiée.

La structure de l'éthanolamine découle aisément de ses réactions de préparation :

1. Action de l'ammoniac sur l'éthylènechlorhydrine :

$$HOCH_2CH_2Cl + NH_3 \rightarrow HOCH_2CH_2NH_2 + HCl$$

2. Addition de l'ammoniac à l'oxyde d'éthylène :

$$\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{CH_2-CH_2} + NH_3 \rightarrow HOCH_2CH_2NH_2$$

L'éthanolamine est une huile dense (Eb. 171°), miscible à l'eau en toutes proportions; elle possède de fortes propriétés basiques. En plus de la monoéthanolamine les procédés de préparation de l'éthanolamine ci-dessus donnent la diéthanolamine et la triéthanolamine :

$$HOCH_2CH_2NH_2 + \underset{\diagdown\ O\ \diagup}{CH_2-CH_2} \rightarrow \underset{\text{diéthanolamine}}{(HOCH_2-CH_2)_2NH} \quad \text{et} \quad \underset{\text{triéthanolamine}}{(HOCH_2CH_2)_3N}$$

Les éthanolamines sont très utilisées industriellement comme émulsifiants, dans la production de détergents, et dans l'extraction à partir des gaz de marais de CO_2 destiné à la production de gaz carbonique liquide et de carboglace.

La *choline* est une base ammonium quaternaire dans laquelle l'azote est lié à trois groupes méthyles et à un groupe hydroxyéthyle :

$$\left[\begin{array}{ccc} HOCH_2-CH_2 & & CH_3 \\ & N^+ & \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}\right] OH^-$$

choline

La choline est l'hydroxyde d'hydroxyéthyltriméthylammonium.

Elle entre dans la composition des lécithines, lipides complexes; elle est très répandue dans les organismes animaux et végétaux, et elle peut en être extraite. On prépare la choline synthétique en traitant une solution concentrée de triméthylamine par l'oxyde d'éthylène à température ordinaire:

$$(CH_3)_3N + H_2O \longrightarrow [(CH_3)_3NH]OH$$

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} + [(CH_3)_3NH]OH \longrightarrow \left[\begin{array}{c} HOCH_2-CH_2 \quad CH_3 \\ \diagdown \overset{+}{N} \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}\right] OH^-$$

La choline est un corps cristallisé, très hygroscopique et très déliquescent à l'air. Elle a les propriétés d'une base forte et elle donne facilement des sels avec les acides.

On appelle *lécithines* les esters du glycérol dont deux hydroxyles ont été estérifiés par des acides gras et le troisième par l'acide orthophosphorique qui, à son tour, est estérifié par la choline *.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-OC-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-OC-C_{17}H_{35} \\ | \qquad\qquad \overset{O}{/\!/} \\ CH_2-O-P-O-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O^- \end{array}$$

lécithine

Chauffées en présence d'acides ou d'alcalis dilués, les lécithines s'hydrolysent en choline, acides gras et acide α-glycérophosphorique optiquement actif:

$$\begin{array}{l} CH_2-OOC-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-OOC-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-PO-O-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O^- \end{array} \xrightarrow{+4H_2O}$$

lécithine

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-O-PO(OH)_2 \end{array} + \left[\begin{array}{c} HOCH_2-CH_2 \quad CH_3 \\ \diagdown \overset{+}{N} \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}\right] OH^- + 2C_{17}H_{35}COOH$$

acide α-glycérophosphorique — choline — acide stéarique

* Dans cette formule, on considère qu'il existe une liaison intramoléculaire (bétaïnique) entre l'acide phosphorique et le résidu de choline (p. 349).

Les lécithines dans lesquelles l'hydroxyle estérifié par l'acide phosphorique est l'hydroxyle β du glycérol sont moins répandues. Par hydrolyse, ces lécithines donnent l'acide β-glycérophosphorique inactif

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH-O-PO(OH)_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

acide
β-glycérophosphorique

Les lécithines se rencontrent dans la quasi-totalité des organismes animaux et des végétaux. Elles sont particulièrement abondantes dans le cerveau de tissu nerveux, le sperme, le jaune d'œuf (9,4 %), dans les semences et les germes. De nombreuses lécithines ont été synthétisées.

Les lécithines sont des corps mal cristallisés : dans l'eau, elles gonflent généralement et forment des solutions colloïdales.

Elles ont un très grand pouvoir d'adsorption vis-à-vis de diverses substances: protides, glucides, alcaloïdes, etc.

Lors de la putréfaction des lécithines ou de l'ébullition de la choline avec de l'eau de baryte, le groupe hydroxyéthyle de la choline élimine H_2O et il se forme l'hydroxyde de vinyltriméthylammonium, ou *neurine* :

$$\left[\begin{array}{ccc} HOCH_2CH_2 & & CH_3 \\ & \overset{+}{N} & \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}\right] OH^- \longrightarrow \left[\begin{array}{ccc} CH_2{=}CH & & CH_3 \\ & \overset{+}{N} & \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}\right] OH^- + H_2O$$

choline — neurine

La neurine est une masse sirupeuse possédant les propriétés d'une base forte ; elle est très toxique.

Les *céphalines* renferment un résidu de cholamine au lieu du résidu de choline que contiennent les lécithines (p. 342) ; on les trouve dans la substance cérébrale d'où elles peuvent être extraites.

185. Structure et procédés de préparation des acides aminés (acides aminoalcanoïques). On appelle *acides aminés les composés qui renferment à la fois des fonctions amine et acide.* Les acides aminés sont donc bases et acides. L'acide aminoacétique $NH_2—CH_2—COOH$ en est un exemple.

Selon la position du groupe aminé par rapport au carboxyle, on distingue les α-, β-, γ-, etc. aminoacides :

$$\begin{array}{l} CH_3CHCOOH \\ \quad\;| \\ \quad NH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2CH_2COOH \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

acide α-aminopropionique — acide β-aminopropionique

$$\underset{NH_2}{CH_3CH_2\underset{|}{C}HCOOH} \qquad \underset{NH_2}{\underset{|}{C}H_2CH_2CH_2COOH}$$

acide α-aminobutyrique — acide γ-aminobutyrique

Les acides aminés sont actuellement considérés comme les produits de la neutralisation réciproque du carboxyle et du groupe aminé, à l'intérieur d'une même molécule, c'est-à-dire comme des sels internes:

$$\text{(I) } NH_2-CH_2-COOH \qquad \text{(II) } \overset{+}{N}H_3-CH_2-CO\overset{-}{O}$$

(I) acide aminoacétique — (II) acide aminoacétique sous forme de sel interne

La molécule de sel interne est un ion portant des charges de signe différent à ses deux extrémités (ion dipolaire). Cette molécule est ionisée mais ne peut se dissocier. En solution, une partie de l'acide aminé se trouve sous forme (I), il y a donc équilibre:

$$NH_2-CH_2-COOH \rightleftarrows \overset{+}{N}H_3-CH_2-COO^-$$

Les acides aminés ont une grande importance physiologique car ce sont les produits d'hydrolyse des matières protéiques des organismes animaux et des végétaux.

De même que les amines se forment par action de l'ammoniac sur les halogénures d'alcoyle, les aminoacides peuvent être obtenus par action de l'ammoniac sur les acides halogénées:

$$ClCH_2COOH + NH_3 \longrightarrow NH_2CH_2COOH + HCl$$

Les α-aminoacides se préparent par action de l'ammoniac sur les nitriles-alcools; il se forme d'abord des aminonitriles qui, par saponification, donnent les aminoacides correspondants:

$$CH_3-\overset{\boxed{OH}}{\underset{H}{C}}-CN + \overset{\boxed{H}}{N}H_2 \longrightarrow CH_3-\overset{NH_2}{\underset{H}{C}}-CN + H_2O$$

$$CH_3-\overset{NH_2}{\underset{H}{C}}-CN + 2H_2O \longrightarrow CH_3-\overset{NH_2}{\underset{H}{C}}-COOH + NH_3$$

Les nitriles-alcools étant eux-mêmes obtenus par addition de l'acide cyanhydrique aux aldéhydes et cétones, cette réaction permet de passer des aldéhydes et cétones aux acides aminés (synthèse

cyanhydrique) :

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{HCN} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow OH \\ -CN \\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ -CN \\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ -COOH \\ \searrow H\end{matrix}$$

aldéhyde — nitrile-alcool — aminonitrile — acide aminé

Comme l'ont montré N. Zélinski et ses collaborateurs, le procédé d'obtention le plus simple consiste à faire agir des solutions aqueuses de cyanure de potassium et de chlorure d'ammonium sur les aldéhydes et les cétones. Par réaction d'échange, on obtient ainsi du chlorure de potassium et du cyanure d'ammonium :

$$NH_4Cl + KCN = KCl + NH_4CN$$

Le cyanure d'ammonium réagissant avec l'aldéhyde ou la cétone donne un aminonitrile.

Les aminoacides se préparent également par réduction catalytique des acides cétoniques par l'hydrogène en présence d'ammoniac ou d'amines :

$$\underset{\text{acide pyruvique}}{CH_3-CO-COOH} + NH_3 + H_2 \rightarrow \underset{\text{acide } \alpha\text{-aminopropionique}}{CH_3-CH(NH_2)-COOH} + H_2O$$

Signalons qu'à la place du catalyseur et de l'hydrogène, on peut utiliser la cystéine (p. 352), constituant normal des protides. Il est possible que des aminoacides se forment ainsi dans la nature.

Propriétés des acides aminés. 1. La plupart des aminoacides sont des corps incolores cristallisés, généralement très solubles dans l'eau, souvent de saveur douceâtre.

2. Les aminoacides renferment deux groupes à propriétés opposées : le groupe carboxyle acide et le groupe aminé basique. Ils ont donc à la fois des propriétés acides et basiques. En tant qu'acides, les aminoacides forment des esters avec les alcools et des sels avec les métaux et les bases :

$$\underset{\text{aminoacétate d'éthyle}}{NH_2CH_2COOC_2H_5} \qquad \underset{\text{aminoacétate de cuivre}}{[NH_2CH_2COO]_2Cu}$$

La formation de sels de cuivre, à coloration bleu foncé caractéristique, est spécifique des aminoacides. Ces corps sont des complexes internes ; l'atome de cuivre y est lié non seulement aux atomes d'oxygène mais également aux atomes d'azote des groupes aminés :

$$\begin{matrix} CH_2 - NH_2 & & NH_2 - CH_2 \\ | & \searrow \quad \swarrow & | \\ CO - O - & Cu & - O - CO \end{matrix}$$

La liaison entre atomes de cuivre et d'azote est une liaison de coordinence (due au couple d'électrons libre de l'azote du groupement aminé). Les composés de ce genre sont dits chélatés. Rappelons que la diméthylglyoxime de nickel (p. 203) et les acétylacétonates de métaux (p. 202) sont également des composés chélatés.

L'action des alcalis caustiques sur les sels de cuivre des aminoacides ne fait pas précipiter l'hydroxyde de cuivre. Cependant, le sulfure d'hydrogène provoque la rupture du complexe interne et la précipitation du sulfure de cuivre peu soluble dans l'eau.

Les propriétés acides des monoaminoacides sont très peu accusées, les aminoacides ne font pas virer le tournesol. Le caractère acide du carboxyle y est donc très faible.

En tant qu'amines, les aminoacides forment des sels avec les acides, tel

$$HCl \cdot NH_2CH_2COOH$$

Mais ces sels sont très instables et se décomposent facilement. Les propriétés basiques du groupe aminé des aminoacides sont donc également très faibles.

3. L'action de l'acide nitreux sur les aminoacides donne des acides-alcools:

$$NH_2CH_2COOH + HNO_2 \longrightarrow HOCH_2COOH + N_2 + H_2O$$

Cette réaction est identique à celle de la préparation des alcools par action de l'acide nitreux sur les amines primaires.

4. Avec les halogénures d'acides, les aminoacides forment des corps qui sont à la fois aminoacides et amides. Ainsi, l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide aminoacétique donne l'acide acétylaminoacétique:

$$CH_3COCl + NH_2CH_2COOH \longrightarrow \underset{\text{acide acétylaminoacétique}}{CH_3CONHCH_2COOH} + HCl$$

On peut considérer que l'acide acétylaminoacétique est un dérivé soit de l'acide aminoacétique dans lequel un hydrogène du groupe aminé est remplacé par l'acétyle $CH_3CO—$, soit de l'acétamide dans laquelle ce même hydrogène est remplacé par le résidu de l'acide acétique: $—CH_2COOH$.

5. Les α-aminoacides se déshydratent à chaud, deux molécules d'eau étant éliminées de deux molécules d'aminoacides, et forment des *dicétopipérazines*:

$$\begin{array}{l} CH_2—CO—\boxed{OH\ \ H}—NH \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ NH—\boxed{H\ \ HO}—CO—CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2—CO—NH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ NH—CO—CH_2 \end{array} + 2H_2O$$

Les dicétopipérazines sont des composés cycliques à quatre carbones et deux azotes. Ce sont des solides bien cristallisés.

Les β-aminoacides chauffés libèrent de l'ammoniac en donnant des acides non saturés:

$$\underset{\text{acide }\beta\text{-aminopropionique}}{\underset{|\quad\quad |}{\underset{\boxed{NH_2\ \ H}}{CH_2-CH-COOH}}} \longrightarrow \underset{\text{acide acrylique}}{CH_2=CH-COOH} + NH_3$$

Les γ-aminoacides se déshydratent facilement en formant des *lactames* qu'on peut considérer comme des amides internes:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2-CO \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ NH-\boxed{H \qquad HO} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2-CO \\ \lfloor____ NH ____\rfloor \end{array} + H_2O$$

6. La plupart des aminoacides renferment un carbone asymétrique; les aminoacides naturels existent sous forme d'antipodes optiques (désignés par la lettre *D* lorsque leur configuration est analogue à celle de l'aldéhyde glycérique dextrogyre et par la lettre *L* lorsqu'elle est identique à celle de l'aldéhyde glycérique lévogyre) :

$$\begin{array}{c} COOH \\ H-\!\!\!\!+\!\!\!\!-NH_2 \\ \text{configuration } D \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} COOH \\ NH_2-\!\!\!\!+\!\!\!\!-H \\ \text{configuration } L \\ \text{(aminoacides naturels)} \end{array}$$

Les antipodes dans lesquels le groupe aminé est en position 2ρ sont considérés comme faisant partie de la série *D* et ceux dans lesquels il est en position 2σ comme appartenant à la série *L*. Ainsi, par leur configuration, les acides α-aminés s'apparentent aux acides α-alcools. Pour plus de détails concernant les dénominations stéréochimiques des aminoacides se reporter au § 187.

186. Quelques aminoacides. L'*acide aminoacétique* NH_2CH_2COOH, appelé également *glycocolle* (*glycine* ou acide aminoéthanoïque), se rencontre dans les muscles des animaux inférieurs. Il se forme en grande quantité (36 % en poids de la substance initiale) lors de l'hydrolyse de la matière protéique de la soie. On le prépare par ébullition de la gélatine dans l'acide sulfurique dilué ou l'eau de baryte et par hydrolyse de l'acide hippurique. L'*acide hippurique* (benzoyl-glycocolle) $C_6H_5CONHCH_2COOH$ se trouve en abondance dans l'urine de cheval. Porté à ébullition avec des acides dilués, il se transforme en acide benzoïque et en glycocolle:

$$C_6H_5CO \,\vdots\, NHCH_2COOH + H_2O \longrightarrow C_6H_5COOH + NH_2CH_2COOH$$

Le glycocolle peut être synthétisé à partir de l'ammoniac et de l'acide monochloracétique. Si on utilise une amine à la place de l'ammoniac, on obtient des dérivés du glycocolle dont les hydrogènes ont été remplacés par des alcoyles. Ainsi, l'action de la méthylamine sur l'acide monochloracétique donne le *méthylglycocolle* ou *sarcosine*

$$CH_3-NH-\boxed{H+Cl}-CH_2COOH \rightarrow \underset{\text{sarcosine}}{CH_3-NH-CH_2COOH}+HCl$$

La sarcosine se forme lors de l'hydrolyse de la créatine (p. 386), substance contenue dans le suc musculaire.

Par action de la diéthylamine sur l'acide monochloracétique, on obtient l'acide diméthylaminoacétique :

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>N-\boxed{H+Cl}-CH_2COOH \rightarrow \underset{\text{acide diméthylaminoacétique}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>N-CH_2COOH}+HCl$$

L'action de la triméthylamine sur l'acide monochloracétique donne un sel de base ammonium quaternaire :

$$(CH_3)_3N+Cl-CH_2COOH \rightarrow [(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2COOH]Cl^-$$

Ce corps est appelé (improprement) *chlorure de bétaïne*. La base correspondante est instable et forme, par déshydratation, la *bétaïne*, que l'on considère comme le sel interne de la base ammonium quaternaire :

$$\begin{matrix}(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2COO\,\boxed{H}\\ \boxed{OH^-}\end{matrix} \rightarrow \underset{\text{bétaïne}}{(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2COO^-}+H_2O$$

La bétaïne se trouve dans de nombreuses plantes, dans le jus de la betterave sucrière par exemple, et s'accumule dans la mélasse pendant la fabrication du sucre. La bétaïne cristallise avec une molécule d'eau. Elle est très soluble dans l'eau et sa solution aqueuse est neutre. La bétaïne anhydre fond à 293°.

Actuellement, on appelle également bétaïnes d'autres sels internes de bases ammonium quaternaires.

L'*α-alanine* $CH_3-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$ est l'acide α-aminopropionique (2-aminopropanoïque). L'alanine *L* (+) est massivement obtenue lors de l'hydrolyse de la fibroïne de la soie, elle se forme en petites quantités lors de l'hydrolyse de nombreuses matiè-

res protéiques.

La *leucine*

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$$

est l'acide α-aminoisocaproïque (4-amino-2-méthylpentanoïque-5). On la trouve en grandes quantités dans les produits d'hydrolyse de la plupart des matières protéiques: l'hémoglobine du sang, la caséine, l'albumine, etc. La leucine naturelle forme des paillettes brillantes. Sa solution est dextrogyre.

L'*isoleucine*

$$CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$$

est l'acide α-amino-β-méthylvalérique (2-amino-3-méthylpentanoïque). L'isoleucine se trouve en petites quantités dans les produits d'hydrolyse de nombreuses matières protéiques et avec la leucine dans la mélasse de betterave. Elle possède deux carbones asymétriques; l'isoleucine naturelle est dextrogyre.

La leucine et l'isoleucine, sous l'action de certains microorganismes, de levures par exemple, se transforment en alcools dont la chaîne carbonée renferme un atome de moins que les aminoacides initiaux. L'aminoacide se décarboxyle alors et le groupe aminé est remplacé par un hydroxyle. On obtient ainsi l'alcool isoamylique primaire inactif à partir de la leucine, et l'alcool isoamylique primaire actif à partir de l'isoleucine:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCH_2CH\!<\!\begin{matrix}\boxed{COO}H\\NH_2\end{matrix} + H_2O \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCH_2CH_2OH + NH_3 + CO_2$$

alcool isoamylique inactif

$$\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCH\!<\!\begin{matrix}\boxed{COO}H\\NH_2\end{matrix} + H_2O \longrightarrow \begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overset{*}{C}HCH_2OH + NH_3 + CO_2$$

alcool isoamylique actif

La *valine* (acide α-aminoisovalérique) donne l'alcool isobutylique primaire par fermentation:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCH\!<\!\begin{matrix}\boxed{COO}H\\NH_2\end{matrix} + H_2O \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCH_2OH + NH_3 + CO_2$$

alcool isobutylique primaire

Ces réactions expliquent la formation des alcools de l'huile empyreumatique de distillerie. Ils proviennent non pas de sucres

mais d'aminoacides venant eux-mêmes des protéines contenues dans la cuve de fermentation.

Les *acides aspartique* (*aminosuccinique*)

$$HOOC-CH_2CH(NH_2)-COOH$$

et *glutamique* (*α-aminoglutarique*)

$$HOOC-CH_2CH_2CH(NH_2)-COOH$$

renferment deux carboxyles et un groupe aminé; à la différence des monoaminoacides, ils présentent une réaction acide nettement accusée.

L'*asparagine*

$$NH_2-CO-CH_2CH(NH_2)-COOH$$

et la *glutamine*

$$NH_2-CO-CH_2CH_2CH(NH_2)-COOH$$

sont des monoamides de ces acides; on les rencontre dans les plantes. L'asparagine *L* (—) est particulièrement abondante, elle fut découverte pour la première fois dans les pousses d'asperge (*Asparagus*). Elle se trouve également dans les pousses de plantes étiolées (croissant dans l'obscurité); les germes de vesce contiennent au moins 28 % d'asparagine *L* (—) ainsi que l'asparagine *D* (+). Le caractère physiologique des deux antipodes diffère notablement: l'asparagine *L* est insipide, alors que l'asparagine *D* a une saveur sucrée. On observe également de semblables différences chez d'autres antipodes. Ainsi, la nicotine *L* (—) (produit naturel) est 2 à 3 fois plus toxique que son antipode. Selon Pasteur, la différence de caractère physiologique des antipodes optiques s'explique par le fait qu'en réagissant avec un corps asymétrique du tissu vivant ils forment des composés qui ne sont pas des antipodes (l'un par rapport à l'autre) mais des diastéréo-isomères, ils ont donc des propriétés physiques et chimiques différentes.

Citons deux autres aminoacides importants, la *lysine* ou acide α,ε-diaminocaproïque normal (2,6-diaminohexanoïque)

$$NH_2-CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$$

et l'*ornithine* ou acide α,δ-diaminovalérique normal

$$NH_2-CH_2CH_2CH_2\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$$

La lysine et l'ornithine, possédant deux groupes aminés et un seul carboxyle, sont des bases fortes. Sous l'action de bactéries putrides, leurs molécules se décarboxylent, avec formation de pto-

maïnes:

$$NH_2-CH_2CH_2CH_2CH_2-CH\begin{matrix}\boxed{COO}H\\NH_2\end{matrix} \rightarrow$$

lysine

$$\rightarrow NH_2-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH_2+CO_2$$

pentaméthylènediamine
(cadavérine)

$$NH_2-CH_2CH_2CH_2-CH\begin{matrix}\boxed{COO}H\\NH_2\end{matrix} \rightarrow NH_2-CH_2CH_2CH_2CH_2-NH_2+CO_2$$

ornithine — tétraméthylènediamine (putrescine)

La lysine *L* et l'ornithine *L* sont généralement contenues dans les produits d'hydrolyse des protéines.

L'ornithine est probablement un produit secondaire de l'hydrolyse des matières protéiques, le produit direct étant l'arginine (p. 385) qui s'hydrolyse à son tour en urée et ornithine.

La *cystéine* $HS-CH_2\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$ est un dérivé de l'acide α-aminopropionique dans lequel un hydrogène est remplacé par le groupe —SH. Oxydée par l'oxygène de l'air, la cystéine se transforme en cystine:

$$\begin{matrix}HOOC-CH(NH_2)CH_2-S-H\\HOOC-CH(NH_2)CH_2-S-H\end{matrix}\ \boxed{+O} \rightarrow$$

$$\rightarrow HOOC-CH(NH_2)CH_2-S-S-CH_2CH(NH_2)-COOH+H_2O$$

cystine

Pendant l'hydrolyse des matières protéiques, la majeure partie de leur soufre est libérée sous forme de cystéine *L* ou cystine *L*. Dans certaines maladies, la cystine forme des calculs vésicaux et rénaux.

La *sérine* $HO-CH_2CH(NH_2)-COOH$ est l'équivalent oxygéné de la cystéine. On la trouve dans les produits d'hydrolyse de la séricine (colle de soie) et, en faibles quantités, lors de l'hydrolyse d'autres matières protéiques.

La *taurine* $NH_2-CH_2CH_2-SO_3H$ est à la fois amine et acide sulfonique, on peut l'obtenir à partir de la cystéine. L'oxydation énergique de la cystéine donne de l'acide sulfonique

$$\begin{matrix}CH_2 & - & CH & - & COOH\\ | & & | & & \\ SO_3H & & NH_2 & & \end{matrix}$$

qui se décarboxyle à chaud, dans un tube scellé, en formant la

taurine. Celle-ci fut découverte pour la première fois dans les produits d'hydrolyse de la bile de taureau dont le constituant essentiel est l'acide taurocholique.

Tableau 15

Quelques α-aminoacides et les acides carboxyliques correspondants

Acides carboxyliques	Acides aminés
CH_3-COOH acide acétique	$CH_2(NH_2)-COOH$ glycine
CH_3CH_2-COOH acide propionique	$CH_3CH(NH_2)-COOH$ α-alanine
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\diagdown}{CH_3\diagup}CHCH_2-COOH$ acide isovalérique	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\diagdown}{CH_3\diagup}CHCH(NH_2)-COOH$ valine
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\diagdown}{CH_3\diagup}CHCH_2CH_2-COOH$ acide isocaproïque	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\diagdown}{CH_3\diagup}CHCH_2CH(NH_2)-COOH$ leucine
$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}HCH_2-COOH$ acide β-méthylvalérique	$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}HCH(NH_2)-COOH$ isoleucine
$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ acide succinique	$HOOC-CH_2CH(NH_2)-COOH$ acide aspartique
	$NH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{C}}H-COOH$ asparagine
$HOOC-CH_2CH_2CH_2-COOH$ acide glutarique	$HOOC-CH_2CH_2CH(NH_2)-COOH$ acide glutamique
	$NH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-CH_2CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{C}}H-COOH$ glutamine
$CH_3CH_2CH_2CH_2-COOH$ acide valérique	$NH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)-COOH$ ornithine
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-COOH$ acide caproïque	$NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)-COOH$ lysine

Les acides aminés suivants de l'acide propionique:

$NH_2CH_2CH_2-COOH$ — β-alanine

$HOCH_2CH(NH_2)-COOH$ — sérine

$HSCH_2CH(NH_2)-COOH$ — cystéine

$HOOC-CH(NH_2)CH_2-S-S-CH_2CH(NH_2)-COOH$ — cystine

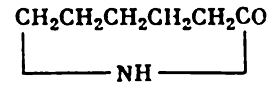
Tableau 16

Propriétés physiques de quelques acides aminés naturels de la série grasse

Nom	Point d'ébullition ou de décomposition, °C	Activité optique	Solubilité dans l'eau
Glycocolle	289-292	Inactif	Très soluble
Alanine *L* (+)	297	+2,7°	» »
Sérine *L* (—)	228 (décomp.)	—6,8°	» »
Cystine *L* (—)	258-261 (décomp.)	—222,4° (en solution chlorhydrique)	Presque insoluble à froid
Valine *L* (+)	315	+6,42°	Extrêmement soluble
Leucine *L* (—)	337	—10,4°	
Isoleucine *L* (+)	280	+9,7°	1 : 45 (à 20°)
Arginine *L* (+)	228 (décomp.)	+26,1°	1 : 25,8 (à 15,5°)
Ornithine *L* (+)	(sirop)	+16,8° (chlorhydrate)	Très soluble
Lysine *L* (+)	224 (décomp.)	+0,3° (chlorhydrate)	» »
Acide aspartique *L* (—)	251	+6° à 21,5°; lévogyre à température plus élevée)	1 : 222 (à 20°)
Acide glutamique *L* (+)	248	+12,0°	1 : 100 (à 16°)
Asparagine *L* (—) . . .	236	—5,4°	3,1 : 100 (à 28°)
Glutamine *L* (+) . . .	—	+6,45°	1 : 27,7 (à 18°)

Parmi les produits d'hydrolyse des matières protéiques, on rencontre des aminoacides plus complexes que nous étudierons plus loin: arginine (p. 385), phénylalanine (p. 468), tyrosine (p. 468), thyroxine (p. 468), proline (p. 547), tryptophane (p. 555) et d'autres.

L'acide ε-aminocaproïque et son lactame:



ont pris récemment une grande importance pratique. Cet acide n'existe pas à l'état naturel. On le synthétise en grandes quantités et on l'utilise pour fabriquer un type de fibre artificielle, le kapron * (p. 369).

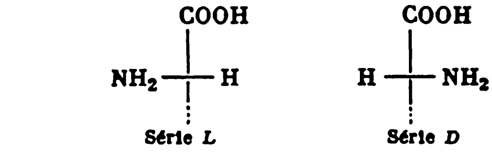
187. Dénomination des molécules stéréo-isomériques contenant des groupements aminé et hydroxy. A l'origine, les isomères optiques étaient différenciés à l'aide des épithètes « dextrogyre » et « lévogyre », purement conventionnelles car ni les objets en général, ni les molécules ne sont « droits » ou « gauches ».

Pour de nombreuses classes de composés, on a choisi des configurations conventionnellement considérées comme droites et désignées par la lettre *D*, leurs images dans un miroir recevant la lettre *L*.

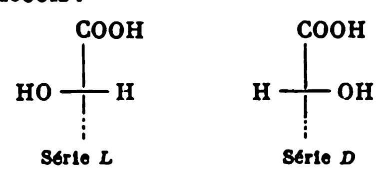
Si la molécule ne comprend qu'un seul centre asymétrique, les lettres *D* et *L* indiquent avec précision la position des atomes dans la molécule. Par contre, si la molécule contient plusieurs centres asymétriques, les lettres *D* et *L* définissent la configuration d'un seul centre asymétrique pris comme centre « clé ».

Pour les acides α-alcools et les acides α-aminés, c'est le centre asymétrique de l'atome de carbone α (c'est-à-dire le plus proche du carboxyle) qui est considéré comme le centre « clé ». Dans le cas des alcools aldéhydiques et des alcools cétoniques, l'atome « clé » est le carbone asymétrique le plus éloigné du carbonyle. Le même signe désigne la configuration des dérivés fonctionnels et celle des composés initiaux.

La « clé » des acides aminés est:

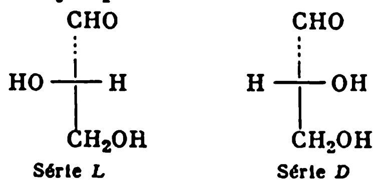


celle des acides-alcools:



* Perlon ou nylon 6 diffèrent du nylon ordinaire ou nylon 66, et du nylon 11 ou Rilsan). (*N.d.T.*)

celle des alcools aldéhydiques :



Au début, le recours aux « clés » asymétriques ordonna la nomenclature des composés à plusieurs centres asymétriques, notamment celle des aldoses et des cétoses. Dans nombre de cas, ces notions ont conservé toute leur valeur. Néanmoins, les confusions qui ne tardèrent pas à apparaître lors du passage d'une classe chimique à une autre ne se sont pas encore dissipées. C'est ainsi que de l'oxydation de l'arabinose *D* (I) résulte l'acide arabonique *D* (II), puis l'acide trihydroxyglutarique (III) (d'après la clé des hydroxyaldéhydes, ils appartiennent à la série *D*) :

```
       CHO             COOH            COOH
 HO —|— H        HO —|— H        HO —|— H
  H —|— OH  →     H —|— OH  →     H —|— OH
  H —|— OH        H —|— OH        H —|— OH
       CH2OH           CH2OH           COOH
       I               II              III
```

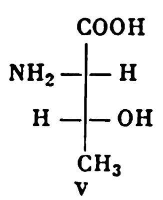
On voit sans peine que d'après la clé des acides α-alcools, ces mêmes composés doivent être considérés comme faisant partie de la série *L*. Quant à l'acide trihydroxyglutarique, d'après l'une ou l'autre clé, il peut être considéré comme appartenant aussi bien à la série *D* qu'à la série *L*.

Les choses se compliquent encore si les composés contiennent plusieurs centres asymétriques correspondant à des « clés » différentes. C'est le cas, par exemple, de l'acide aminohydroxysuccinique qui peut être considéré comme appartenant à la fois à la série des acides-alcools *D* (IV,*a*) et à la série des acides aminés *L* (IV,*b*) :

```
       COOH              COOH
  H —|— OH        H2N —|— H
  H —|— NH2        HO —|— H
       COOH              COOH
       IV(a)             IV(b)
```

Les mêmes difficultés se présentent lorsqu'il s'agit des aminosucres et aminoacides-alcools très répandus dans la nature dont les

transformations réciproques ne peuvent être décrites au moyen des lettres *D* et *L*. D'après la « clé » des aldéhydes-alcools, l'acide 2-amino-3-hydroxybutyrique ou thréonine (V), par exemple, peut être considéré comme faisant partie de la série *D*, tandis que d'après la clé des aminoacides, il fait partie de la série *L*:



Pour éviter toute confusion, on se sert en outre pour ces composés des lettres *g* et *s* en indice. Les signes D_g et L_g indiquent que la configuration est définie d'après la « clé » des alcools aldéhydiques (*g* aldéhyde glycérique, glucose) et D_s et L_s qu'elle est déterminée d'après la « clé » des aminoacides-alcools (*s* sérine).

On est ainsi amené à recourir à des « clés » et des règles toujours nouvelles pour définir les séries *D* et *L* de chaque nouveau groupe de composés. De la sorte, un système simple et commode à l'origine car il servait à mettre de l'ordre dans la nomenclature d'un nombre de composés relativement restreint, a fini par devenir compliqué et contradictoire quand on a tenté de l'appliquer à des composés de plus en plus complexes. C'est là une illustration typique du fait que le développement du fond conduit à la nécessité de construire une forme nouvelle, plus perfectionnée.

A notre avis, une telle forme est constituée par le système « ρ-σ » (p. 150).

Nous avons eu l'occasion, en décrivant les isomères des alcools, des acides-alcools et des alcools aldéhydiques, de montrer que l'emploi des lettres ρ et σ permettait de conserver une idée concrète de la structure spatiale des molécules. Ce système est également utile là où celui des « clés » est inapplicable. Ainsi, l'acide 2-amino-3-hydroxysuccinique (IV) peut être appelé acide 2σ-amino-3σ-hydroxysuccinique ou, selon la nomenclature de Genève, acide 3ρ-aminobutanol-2ρ-dioïque-1,4.

Le système « ρ-σ » présente l'avantage appréciable de décrire la configuration de chaque centre asymétrique. On peut donc y recourir pour tous les cas d'isomérie optique. D'après ce système, les composés peuvent être désignés de la façon suivante:

I. Pentanetétraol-2σ,(3,4)ρ,5-al-1
ou 2σ,(3,4)ρ,5-tétrahydroxypentanal.

II. Acide pentanetétraol-2σ,(3,4)ρ,5-dioïque-1
ou acide 2σ,(3,4)ρ,5-tétrahydroxypentanoïque.

III. Acide pentanetriol-2σ,(3,4)ρ-dioïque 1,5 ou acide 2σ,(3,4)ρ-trihydroxyglutarique.

Le système « ρ-σ » permet d'indiquer la configuration aussi bien à partir des modèles que des formules de projection et de reproduire directement le modèle ou la formule de projection. Il faut seulement se rappeler qu'en se déplaçant le long de la chaîne des atomes de carbone, comme nous l'avons indiqué p. 150, l'isomère de gauche est désigné par la lettre ρ et celui de droite par la lettre σ. Ce qui signifie que dans la projection verticale universellement adoptée des acides-alcools, des acides aminés et des sucres, la lettre ρ équivaut à la configuration *D* et la lettre σ à la configuration *L*.

On trouvera une description détaillée du système « ρ-σ » et de ses diverses applications dans les ouvrages spécialisés.

C H A P I T R E XV

MATIÈRES PROTÉIQUES

188. Etat naturel. Les matières protéiques sont présentes dans tous les organismes animaux et dans les végétaux. Elles constituent l'essentiel du protoplasme; on les trouve dans le sang, le lait, les muscles et cartilages des animaux; elles composent la plus grande partie de l'œuf. Elles entrent également dans la composition des cheveux, ongles, cornes, de la peau, des plumes, de la laine et de la soie. L'organisme animal est plus riche en matières protéiques que les végétaux chez lesquels on les rencontre dans le protoplasme, le noyau, le suc cellulaire et les graines. Les plantes sont essentiellement constituées de cellulose.

La formation des matières protéiques s'effectue dans les plantes qui utilisent à cet effet l'azote contenu dans les sels du sol ou, comme les légumineuses, l'azote atmosphérique. Les animaux sont incapables de réaliser une telle synthèse. Ils se procurent les matières protéiques à l'état fini, en mangeant des plantes ou d'autres animaux. Les matières protéiques entrant dans la composition de l'organisme sont perpétuellement soumises, au cours de son existence, à des processus de rupture et d'oxydation, elles sont donc un constituant indispensable de la nourriture.

La plupart des matières protéiques se composent de cinq éléments: carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre; certaines matières protéiques très importantes renferment en outre du phosphore.

La teneur des matières protéiques en ces éléments oscille dans les limites suivantes:

	%		%
Carbone	50-55	Oxygène	19-24
Hydrogène	6,6-7,3	Soufre	0,2-2,4
Azote	15-18		

Certaines matières protéiques contiennent jusqu'à 5% de soufre. Par contre, les matières protéiques qui se trouvent dans le sperme des poissons ne renferment absolument pas de soufre, ce sont des *protamines*.

L'une des protéines du sang, l'*hémoglobine*, contient du fer (0,3-0,5%). Enfin, il existe des matières protéiques possédant de l'iode et d'autres halogènes.

189. Propriétés des matières protéiques. Les matières protéiques sont des composés macromoléculaires, non volatils, insolubles dans les solvants classiques; celles qui se dissolvent dans l'eau forment des solutions colloïdales. A la combustion, les matières protéiques charbonnent en dégageant une odeur caractéristique de corne brûlée.

Pour les détecter, on utilise généralement les réactions colorées suivantes.

Réaction xanthoprotéique. Les matières protéiques prennent une coloration jaune avec l'acide nitrique concentré. Les taches jaunes formées sur la peau au contact de l'acide nitrique concentré résultent d'une réaction xanthoprotéique avec les protéines de la peau.

Réaction du biuret *. En ajoutant de la soude caustique et quelques gouttes d'une solution diluée de sulfate de cuivre à une solution de matière protéique, on obtient une coloration violette. Cette réaction est souvent utilisée pour la détection qualitative des matières protéiques.

Les matières protéiques subissent des modifications complexes (dénaturation) à chaud et sous l'action de nombreux réactifs. De telles propriétés compliquent à l'extrême l'étude de leur structure chimique. En outre, les matières protéiques à l'état naturel se présentent toujours sous forme de mélanges complexes. Leur séparation et leur purification sont donc très difficiles. Pour ce type de composés, il faut mettre au point des méthodes spéciales que l'on n'a pas l'occasion d'utiliser en chimie organique classique.

Pour séparer et purifier les matières protéiques solubles dans l'eau, on utilise habituellement la « salification » fractionnée à l'aide de solutions de sels neutres: NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, etc. Les fractions ainsi séparées sont débarrassées des sels par dialyse à travers une membrane semi-perméable (parchemin, pellicule de collodion, gélatine tannée, etc.) qui laisse passer facilement les sels et les autres corps à bas poids moléculaire mais retient les matières protéiques à poids moléculaire élevé. On utilise souvent aussi l'*électrodialyse*.

La fig. 56 représente le schéma d'un électrodialyseur. Dans le tube central, on verse une solution aqueuse de matières protéiques renfermant des sels; dans les tubes latéraux, séparés du tube central par une membrane de parchemin, on fait passer lentement de l'eau distillée. Les ions des sels rejoignent rapidement, à travers la membrane, les électrodes correspondantes. On peut même obtenir ainsi des matières protéiques séparées et purifiées à l'état cristallin.

* Amide allophanique. (*N.d.R.*)

Pour déterminer le poids moléculaire des matières protéiques, les méthodes classiques (mesure de la tension de vapeur, de l'élévation du point d'ébullition et de l'abaissement du point de congélation des solutions) sont pratiquement inapplicables. On utilise le plus souvent des méthodes spéciales élaborées pour l'étude des composés macromoléculaires : mesure de la vitesse de diffusion, de la viscosité des solutions, ultracentrifugation, etc.

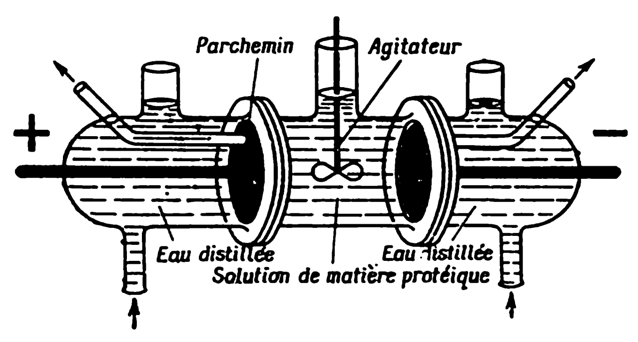


Fig. 56. Schéma d'un électrodialyseur

Dans certains cas, on peut également utiliser des méthodes chimiques. Prenons par exemple la caséine, substance protéique extraite du lait et dont la composition centésimale est la suivante :

	%		%
Carbone	53,13	Azote	15,78
Hydrogène	7,06	Soufre	0,80
Oxygène	22,37	Phosphore	0,86

100 parties de caséine renferment donc 0,80 partie pondérale de soufre. On sait que le soufre de la caséine se trouve sous forme de résidu de cystine $[-OC-CH(NH_2)-CH_2S]_2$; la molécule de protéine ne doit donc pas renfermer moins de deux atomes de soufre, c'est-à-dire 64 parties pondérales. Le poids moléculaire de la caséine est donc déterminé par la proportion :

$$\begin{matrix} 0{,}80-100 \\ 64-x \end{matrix} \qquad x=\frac{100\cdot 64}{0{,}80}=8\,000$$

Si on admet qu'une particule de caséine renferme 2 résidus de cystine, le poids moléculaire sera de $8\,000 \times 2 = 16\,000$, valeur du même ordre que celle obtenue par les méthodes physiques. La formule molaire de la caséine sera :

$$C_{708}H_{1130}O_{224}N_{180}S_4P_5$$

Le poids moléculaire de l'ovalbumine (extraite du blanc d'œuf), déterminé par ultracentrifugation est d'environ 34 000; celui de l'hémoglobine d'environ 68 500. Il existe des matières protéiques d'un poids moléculaire encore plus grand.

Ceci montre la complexité de ces énormes molécules et la difficulté de la détermination de leur structure chimique et *a fortiori* de la synthèse systématique de composés analogues aux matières protéiques.

Les protides peuvent se diviser en deux groupes:

1) les *protéines* ou matières protéiques proprement dites;

2) les *protéides* qui, soumis à une hydrolyse ménagée, se décomposent en protéines (holoprotéides) et en matières non protéiques (hétéroprotéides).

190. Protéines. D'après une série de propriétés caractéristiques, les protéines peuvent se diviser en plusieurs sous-groupes:

1. *Albumines.* Elles sont solubles dans l'eau, neutres, coagulent à chaud et précipitent assez difficilement en présence de solutions salines. Citons: ovalbumine, sérumalbumine (extraite du sérum du sang), albumine du tissu musculaire, lactalbumine (présente dans le lait). Cette dernière est accompagnée dans le lait de la caséine; la peau qui se forme sur le lait bouillant est constituée d'albumine.

La sérumalbumine sert à fabriquer industriellement des papiers photosensibles, on l'utilise aussi dans le procédé d'impression à l'indienne. On l'extrait, de même que le fibrinogène (globuline du plasma sanguin), du sang des animaux dans les abattoirs. A la sortie des vaisseaux sanguins, le fibrinogène coagule en fibrine. Pour mieux la séparer, on bat le sang. La fibrine précipite sous forme de filaments blancs et il reste un liquide rouge dont la couleur est due aux globules rouges qu'il renferme. Ces derniers sont éliminés par centrifugation et on obtient ainsi du liquide clair, le sérum sanguin. Ce sérum évaporé avec précaution donne des cristaux d'albumine.

2. *Globulines.* Elles sont insolubles dans l'eau mais solubles dans des solutions de sels très diluées. En solution plus concentrée, elles précipitent de nouveau; la précipitation a lieu pour une concentration plus faible que celle qui est nécessaire à la précipitation des albumines. Les globulines sont des acides très faibles. Citons: fibrinogène, sérumglobuline, myosine du muscle, l'ovoglobuline. Le blanc d'œuf, le sang et le tissu musculaire renferment donc à la fois des globulines et des albumines. Par contre, le lait ne contient presque pas de globulines. De nombreuses matières protéiques végétales sont constituées de globulines.

3. *Histones.* Ces protéines à caractère particulier se trouvent sous forme de nucléoprotéides (p. 364) dans les globules blancs et les globules rouges du sang.

4. *Protamines.* Elles sont exemptes de soufre, possèdent des propriétés basiques relativement fortes et forment des sels cristallisés; on les trouve (sous forme de nucléoprotéides) dans le sperme des poissons. Certains chercheurs les considèrent comme les matières protéiques les plus simples.

5. *Prolamines.* On les trouve dans les grains de différentes céréales. Leur propriété caractéristique est leur solubilité dans l'alcool à 80%. On peut citer, par exemple, la *gliadine*, constituant essentiel du gluten. Le gluten peut être extrait du blé; on pétrit une poignée de farine en pâte puis, après l'avoir enveloppée dans une mousseline, on la lave à l'eau du robinet, il reste du gluten malléable, de couleur jaune sale.

6. *Scléroprotéines* (albuminoïdes). Protéines insolubles constituant le tégument du corps des animaux et se trouvant également dans le squelette et le tissu conjonctif. Elles comprennent la kératine, les collagènes, l'élastine, la fibroïne.

La *kératine* est le constituant essentiel des cheveux, cornes, sabots, ongles, plumes et de la couche supérieure de la peau (épiderme). La coquille d'œuf se compose de calcaire et de kératine. Si on dissout le calcaire dans un acide, il reste une peau molle constituée de kératine; la fine peau intérieure de la coquille est de même composition. La kératine est riche en soufre.

Les *collagènes* sont extrêmement répandus dans les organismes animaux: le tissu conjonctif en est constitué et on les trouve dans les cartilages. Les queues des vertébrés sont formées de substances minérales (phosphate et carbonate de calcium), de graisses et de collagènes.

Portés à ébullition avec l'eau, ou sous l'action de la vapeur d'eau surchauffée, les collagènes forment une colle. Lorsqu'on extrait la graisse des os et qu'on traite ceux-ci par un acide pour dissoudre le phosphate de calcium, il reste une matière protéique, l'*osséine*. En présence de vapeur d'eau surchauffée, l'osséine se transforme en colle. La colle d'os pure est la *gélatine* qu'on obtient particulièrement pure à partir de vessies natatoires de poisson par ébullition avec l'eau.

L'élastine entre dans la composition des ligaments articulaires et d'autres substances élastiques du tissu conjonctif.

Les fils de soie se composent d'une matière protéique, la *fibroïne*, recouverte d'une autre protéine jouant le rôle de colle de soie, la *séricine*. L'ébullition de la soie dans l'eau libère cette colle qui passe en solution.

191. Protéides. 1. Les *phosphoprotéides* renferment du phosphore. Contrairement aux protamines qui ont des propriétés basiques, ils ont un caractère acide bien accusé.

Le principal phosphoprotéide est la *caséine* du lait qui a un caractère acide tel qu'elle décompose les carbonates en libérant du gaz carbonique. La caséine est soluble dans les alcalis dilués en formant des sels. Ainsi, dans le lait, la caséine se trouve à l'état de sel de calcium. Les sels de la caséine sont les *caséinates*.

Chauffée, la caséine ne coagule pas. L'action des acides sur ses sels la précipite à l'état libre ce qui explique la coagulation du lait tourné. Au repos, le lactose entrant dans la composition du lait se transforme, sous l'action des ferments lactiques, en acide lactique. Celui-ci fait précipiter la caséine de son sel de calcium sous forme d'une masse gélatineuse. En chauffant cette masse à 35-40°, on obtient du fromage blanc.

Si on fait agir de la présure sur le lait, la caséine subit une profonde modification et se transforme en paracaséine insoluble qui précipite sous forme de coagulum. Le traitement de ce coagulum donne un fromage composé essentiellement de paracaséine. Pour fabriquer un tel fromage qui, à la différence du fromage obtenu par un caillage spontané, est dit fromage de présure, on utilise un extrait d'enzymes provenant de la présure de veau.

La caséine sert à la fabrication d'un plastique solide, rappelant la corne, la *galalithe*. Pour préparer celle-ci, on mélange la caséine à de l'eau, des colorants et des charges, on passe le tout à la presse, et les plaquettes obtenues sont traitées par l'aldéhyde formique. La caséine renferme du phosphore sous forme d'ester phosphorique.

Comme phosphoprotéide, on peut encore citer l'*ovovitelline* du jaune d'œuf.

2. Les *nucléoprotéides* se trouvent dans les noyaux cellulaires. Par hydrolyse ménagée, ils se dissocient en protéines et en acides nucléiques.

Les acides nucléiques sont des substances très complexes qui s'hydrolysent en acide phosphorique, glucides et bases azotées (p. 584).

3. *Chromoprotéides*. On nomme ainsi des protéides qui résultent de l'union de protéines avec des matières colorantes. Le plus connu des chromoprotéides est l'*hémoglobine*, matière colorante des globules rouges. L'hémoglobine, en fixant l'oxygène, se transforme en *oxyhémoglobine*, qui, cédant son oxygène à d'autres substances, régénère l'hémoglobine. L'importance de l'hémoglobine dans la vie de l'homme et des animaux est essentielle car elle transporte l'oxygène des poumons aux tissus. L'oxyhémoglobine, formée dans les poumons, est diffusée dans le corps par le sang. En cédant son oxygène, elle favorise le déroulement des processus d'oxydation dans l'organisme. En outre l'hémoglobine assume, avec le plasma sanguin, la régulation du pH du sang et le transfert du gaz carbonique dans l'organisme.

L'hémoglobine est caractérisée par son aptitude à fixer l'oxyde de carbone (carboxyhémoglobine) ce qui lui fait perdre la faculté de fixer l'oxygène. Ainsi s'explique la toxicité de l'oxyde de carbone.

L'hémoglobine est composée d'une protéine non colorée, la globine, et d'une substance colorée, l'*hème*. Hors de l'organisme, sous l'action de l'air, l'hémoglobine se transforme en *méthémoglobine* qui se distingue de l'oxyhémoglobine par la résistance de la liaison avec l'oxygène. Traitée par l'acide acétique glacial, la méthémoglobine se dissocie en formant de la globine et de l'*hématine* $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe(OH)$ très voisine de l'hème. En traitant la méthémoglobine par le même réactif mais en présence de NaCl, on obtient le chlorure d'hématine, dit *hémine* $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$. L'hémine forme des cristaux brun-rouge caractéristiques qui permettent de déceler la présence de sang dans les taches, même après plusieurs années.

4. *Glucoprotéides*. Certains protéides de ce groupe se rencontrent dans les sécrétions d'organismes vivants auxquelles ils confèrent la propriété de s'étirer en fils même en solution relativement diluée. Ces protéides se forment dans la glande sous-maxillaire (l'une des glandes salivaires), le foie, l'estomac et l'intestin. D'autres glucoprotéides se trouvent dans les cartilages, le blanc d'œuf, le corps vitré, etc. Les glucoprotéides connus sont formées par l'union de protéides et de matières renfermant les résidus de certains dérivés d'osides, et des acides sulfurique et acétique.

192. Notions sur la structure chimique des matières protéiques. Comme nous avons pu le constater à plusieurs reprises, les liaisons les plus stables dans les molécules organiques sont les liaisons carbone-carbone. Le chauffage d'un corps en présence de solutions aqueuses d'acides ou de bases ne rompt généralement pas ces liaisons, alors que l'hydrolyse provoque la dissociation des liaisons avec l'oxygène ou l'azote. Telles sont les réactions de dissociation hydrolytique des esters (des graisses par exemple) et des amides. Les matières protéiques ont pour produits d'hydrolyse des acides α-aminés. Lorsqu'une matière protéique ne renferme que ces acides, c'est une *protéine*. Mais il existe également des *protéides* qui contiennent des résidus de composés appartenant à d'autres classes, organiques ou minérales.

Quelles sont les principaux types d'enchaînement des amino-acides dans une molécule complexe de matière protéique?

Dès 1891, A. Danilevski supposait qu'il s'agissait de liaisons amidiques formées par le carboxyle d'une molécule d'amonoacide et le groupe aminé de l'autre:

$$H_2N-CH_2-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} + HNH-CH_2-COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH$$

Ce type de liaison s'appelle *liaison peptidique*. On peut ainsi relier 2, 3, 4 . . . résidus d'α-aminoacides identiques ou différents, sous forme de dipeptide, tripeptide, tétrapeptide, etc.; ces composés sont dits *polypeptides*.

Cette hypothèse fut confirmée par la suite par Hoffmeister et Fisher (1902).

Citons deux exemples de composés à liaisons peptidiques:

$$H_2N-\underset{\underset{CH_3\ \ CH_3}{\overset{|}{CH}}}{\overset{}{CH}}-CO \,\vdots\, NH-\underset{CH_3}{\overset{}{\underset{|}{CH}}}-CO \,\vdots\, NH-CH_2-COOH$$

valylalanylglycine

$$H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-CO-NH-CH_2-CO-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

triglycylalanine

Dans les polypeptides, une extrémité de la chaîne porte un groupe aminé libre, et l'autre un carboxyle.

On a récemment réussi à réaliser la synthèse de plusieurs polypeptides naturels extrêmement complexes d'une grande importance biologique, notamment des hormones: l'insuline qui se compose de 51 résidus d'acides aminés, l'ocytocine, etc.

Outre les chaînes linéaires d'acides aminés, on a découvert dans certains corps naturels des chaînes fermées sous forme d'« anhydrides » cycliques ou *cyclopeptides*. Les cyclopeptides les plus simples sont les *dicétopipérazines*:

```
     NH                      NH
    /  \                    /  \
  OC    CH2               OC    CH—CH3
   |     |                 |     |
  H2C    CO         CH3—HC     CO
    \  /                    \  /
     NH                      NH
```

Leur présence dans les molécules des protéines, supposée par N. Zélinski et E. Abderhalden, n'a pas été confirmée par les faits. On connaît toutefois des cyclopeptides naturels aux cycles formés de nombreux résidus de divers acides aminés. C'est le cas, par exemple, de l'antibiotique gramicidine (p. 560), de l'hormone ocytocine, etc.

La liaison disulfure, résidus de cystéine liés par le soufre, joue un rôle très important:

$$HOOC-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-S-S-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

Les chaînes peptidiques peuvent ainsi être « réticulées » par des ponts disulfures. La liaison peptidique se dissocie par hydrolyse et la liaison disulfure se rompt par réduction:

$$\begin{array}{c} -CO-CH-NH- \\ | \\ CH_2 \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ CH_2 \\ | \\ -NH-CH-CO- \end{array} \xrightarrow{+2H} \begin{array}{c} -CO-CH-NH- \\ | \\ CH_2-SH \\ \\ CH_2-SH \\ | \\ -NH-CH-CO- \end{array}$$

Les groupes hydroxyles des acides α-amino-β-alcools [$HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$—sérine] participent probablement à la formation de chaînes du type ester. Cependant, ceci n'est pas encore entièrement prouvé.

Outre ces liaisons purement covalentes, des forces d'association * s'exercent entre les chaînes et les cycles polypeptidiques.

Il ne faut pas oublier que, parmi les aminoacides entrant dans la composition des matières protéiques naturelles, il existe également des acides monoaminodicarboxyliques et diaminomonocarboxyliques. L'excès des premiers accroît le caractère acide d'une matière protéique donnée, tandis que les substances protéiques à caractère basique renferment un certain excès de diaminoacides.

Certaines propriétés caractéristiques des matières protéiques sont dues à la présence d'amonoacides-phénols (tyrosine, p. 468) et d'amonoacides renfermant des systèmes hétérocycliques: tryptophane (p. 555), proline (p. 547), etc.

Tous les α-aminoacides, excepté le glycocolle, ont un carbone asymétrique. Il faut préciser que les aminoacides entrant dans la composition des matières protéiques naturelles appartiennent à la série *L*:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ NH_2-\!\!\!+\!\!\!-H \\ | \\ R \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} COOH \\ NH_2 \lhd\!\!\rhd H \\ R \end{array}$$

L'étude de la composition des matières protéiques est un problème très complexe, car il s'agit d'un mélange de corps de composition et structure voisines. Un grand progrès dans ce domaine a été réalisé par l'emploi de la méthode de la chromatographie par adsorption,

* Analogues à celles qui provoquent l'association des alcools.

découverte par le botaniste russe M. Tswett (exposée p. 549). Signalons que, dans le cas de l'étude des produits d'hydrolyse des matières protéiques, la méthode plus employée est celle de la chromatographie de partage sur papier-filtre.

Les matières protéiques se distinguent donc par la grande diversité de leurs propriétés chimiques: elles forment des composés avec les matières non protéiques, elles se décomposent ou se développent très facilement dans les conditions naturelles. Si l'hydrolyse des matières protéiques exige l'action prolongée de solutions d'acides minéraux à haute température, elle peut cependant se produire rapidement à 20-40° à l'aide de catalyseurs organiques ou enzymes. Comme exemple de tels processus catalytiques, on peut citer la digestion et le métabolisme.

193. Synthèse des matières protéiques. Nous avons vu que les matières protéiques se composent de nombreux résidus d'α-aminoacides liés par des enchaînements amidiques, disulfures et autres. La chimie organique moderne dispose d'une diversité étendue de méthodes de synthèse. On a proposé un grand nombre de procédés délicats et ingénieux pour préparer des polypeptides de structure donnée ce qui reste la base des efforts des chimistes pour créer artificiellement des composés de structure analogue à celle des protéines.

Malgré les travaux de nombreux chercheurs, on n'a pas encore pu obtenir de corps identiques aux matières protéiques naturelles. Cette difficulté s'explique non seulement par les propriétés physicochimiques des matières protéiques qui rendent malaisée leur obtention à l'état pur mais aussi par le nombre considérable d'isomères possibles. Si on suppose qu'une molécule de protéine renferme vingt produits d'hydrolyse à raison d'une molécule seulement par produit, la modification de l'ordre des liaisons donne un nombre d'isomères égal à $2{,}3 \cdot 10^{18}$. Si on considère qu'une molécule protéique peut renfermer plusieurs molécules d'un même aminoacide et que les matières protéiques puissent différer non seulement par leur structure mais aussi par la disposition spatiale de leurs atomes, on peut encore ajouter à la droite de ce chiffre de nombreux zéros. Il peut donc exister une infinité innombrable de matières protéiques différentes. Cependant, l'étude des produits d'hydrolyse nous donne un moyen sûr de connaître la structure de la molécule protéique et rend possible la résolution du difficile problème de la synthèse des matières protéiques.

194. Fibres synthétiques. *Polyamides.* Les fibres textiles naturelles d'origine animale (soie, laine, etc.) sont des matières protéiques dont les molécules sont construites à partir de longues chaînes d'aminoacides liées par des enchaînements amidiques. On fabrique des fibres artificielles en injectant des solutions de protéines sous pression (de la caséine par exemple) à travers des filières.

Les fils obtenus sont traités ensuite par le formaldéhyde et deviennent insolubles dans l'eau.

Les fibres synthétiques à haute résistance sont plus importantes. Elles sont fabriquées à partir de polyamides dans lesquels les constituants du polymère sont liés entre eux comme les aminoacides dans une molécule de matière protéique (laine). Industriellement, les plus importants de ces polymères sont : le *nylon*, produit de *polycondensation* d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine :

$$HOOC-(CH_2)_4-CO|\boxed{OH+H}|NH-(CH_2)_6-NH|H+\cdots$$

$$\cdots+HO|OC-(CH_2)_4-CO|\boxed{OH+H}|NH-(CH_2)_6-NH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOOC-(CH_2)_4-CO-[NH(CH_2)_6NHOC(CH_2)_4CO]_n-NH-(CH_2)_6-NH_2$$

et le *kapron* (*perlon*), produit de polycondensation de l'acide ε-aminocaproïque :

$$H_2N-(CH_2)_5-CO|\boxed{OH+H}|NH-(CH_2)_5-CO|\boxed{OH+H}|NH-(CH_2)_5-CO|OH+\ldots\rightarrow$$

$$\longrightarrow NH_2(CH_2)_5-CO-[NH(CH_2)_5-CO]_n-NH(CH_2)_5-COOH$$

En injectant sous pression le nylon ou le kapron, à l'état fondu, dans des filières d'orifices de 0,25 μ de diamètre, on obtient des fibres plus résistantes que toutes les autres fibres naturelles ou artificielles.

Les fibres polyamides sont utilisées pour l'entoilage des pneus d'automobile et d'avion, de filets de pêche solides et imputrescibles, etc. Les fibres de kapron et de nylon sont surtout employées dans la bonneterie. On sait que les tissus fabriqués avec ces résines synthétiques ne doivent pas être repassés avec un fer très chaud car ils fondent.

Les chimistes soviétiques ont récemment créé un nouveau type de fibres, l'*énant* (polyamide-7) aux propriétés peu différentes de celles des autres fibres polyamides, mais qui est plus stable à la lumière et plus élastique que le kapron. Les matières premières de l'énant sont l'éthylène et le tétrachlorure de carbone.

195. Utilisation des traceurs radioactifs. Le développement intensif de la physique et de la chimie des isotopes stables et radioactifs de nombreux éléments offre d'immenses perspectives d'étude de multiples problèmes scientifiques, en particulier dans les domaines de la chimie organique, de la biochimie, de la médecine, etc. En utilisant des méthodes précises de détection et de dosage des isotopes, on peut résoudre des problèmes insolubles par les méthodes chimiques classiques. Pour effectuer de tels travaux, il est nécessaire, dans de nombreux cas, de disposer de corps organiques dans la molécule desquels on a introduit des isotopes simples ou radioactifs

(rad.) : deutérium (D), tritium ^{3}H (rad.), oxygène lourd ^{18}O, soufre ^{34}S ou ^{35}S (rad.), ^{14}C (rad.), ^{31}P (rad.), etc. Ces composés étant très coûteux et, dans certains cas, très dangereux, le chimiste doit travailler avec beaucoup de précautions sur de très petites quantités de corps en se soumettant souvent à des mesures de protection particulières. Ces difficultés n'arrêtent cependant pas les chercheurs, dont les travaux se poursuivent activement.

Citons quelques exemples d'utilisation de la méthode des traceurs radioactifs.

On peut supposer deux types d'interaction entre l'anhydride acétique et l'alcool éthylique provoquant la formation d'acétate d'éthyle et d'acide acétique :

$$CH_3CO-O \mid COCH_3 + C_2H_5-\overset{*}{O} \mid H \rightarrow CH_3COOH + CH_3CO\overset{*}{O}C_2H_5$$

ou

$$CH_3CO-O \mid COCH_3 + C_2H_5 \mid \overset{*}{O}-H \rightarrow CH_3CO\overset{*}{O}H + CH_3COOC_2H_5$$

En utilisant l'atome marqué de l'oxygène (^{18}O), A. Brodski et N. Dédoussenko (1940) montrèrent que la réaction se déroulait suivant le premier de ces schémas.

On a expliqué de façon analogue le processus de la réaction de formation des esters à partir d'alcools et d'acides.

On sait que la qualité de la soie dépend en grande partie d'un très mince revêtement d'oléate de sodium déposé sur le fil lors de sa fabrication. Si le fil est couvert d'une couche non uniforme, la couleur s'étale irrégulièrement et la qualité du tissage en souffre. La régularité de la couche d'oléate de sodium peut se contrôler à l'aide de sodium radioactif introduit dans le sel. Si la couche est trop mince, la radioactivité sera inférieure à la valeur de contrôle, si elle est trop épaisse, la radioactivité sera supérieure. On contrôle ainsi la qualité du produit fini.

En 1940, A. Vinogradov et R. Teis montrèrent qu'au cours de la photosynthèse réalisée par les plantes, l'oxygène dégagé provenait de l'eau et non du gaz carbonique. A. Koursanov souligna que les plantes pouvaient également assimiler le gaz carbonique par l'intermédiaire des racines.

Des études biochimiques très intéressantes ont été effectuées avec l'acide acétique marqué $CD_3-{}^{14}CO_2H$. De très nombreux travaux ont été accomplis dans le domaine de l'étude des réactions d'échange à l'aide de composés renfermant du phosphore radioactif ^{31}P. On a également utilisé des substances marquées par l'isotope stable de l'azote ^{15}N (urée, aminoacides).

On a réussi à synthétiser certains aminoacides renfermant du soufre, par exemple $CH_3—^{34}S—CH_2—CH_2—CHNH_2—COOH$ (méthionine). Mais on emploie plus particulièrement, en chimie organique comme en biochimie, des corps marqués par le carbone ^{14}C souvent synthétisés à partir de $^{14}CO_2$ (provenant de $Ba^{14}CO_3$). De très nombreuses synthèses sont réalisées à l'aide du réactif de Grignard: préparation d'acides, esters, cétones, alcools, etc. Ainsi, des synthèses qui ne semblaient pas présenter d'intérêt pratique se sont révélées très importantes. Par exemple, on a décrit les procédés de préparation du toluène et du benzène suivants:

$$CH_3MgI + {}^{14}CO_2 \longrightarrow CH_3—{}^{14}CO_2H \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3—{}^{14}COOC_2H_5$$

$$H_2C\langle{}^{CH_2CH_2Br}_{CH_2CH_2Br} \xrightarrow{Mg} H_2C\langle{}^{CH_2CH_2MgBr}_{CH_2CH_2MgBr} \xrightarrow{CH_3—{}^{14}COOC_2H_5}$$

$$\longrightarrow H_2C\langle{}^{CH_2—CH_2}_{CH_2—CH_2}\rangle{}^{14}C\langle{}^{CH_3}_{OH} \longrightarrow H_2C\langle{}^{CH_2—CH_2}_{CH_2—CH}\rangle{}^{14}C—CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HC\langle{}^{CH=CH}_{CH—CH}\rangle{}^{14}C—CH_3$$

A partir des composés obtenus on peut effectuer la synthèse de nombreux autres composés, nécessaires à certaines recherches. Par exemple, on peut suivre le comportement de préparations médicinales dans l'organisme vivant, car la présence de l'élément radioactif (^{14}C, ^{31}P, etc.) peut être détectée avec une grande précision à l'aide de méthodes physiques appropriées.

DÉRIVÉS CYANÉS

196. Dérivés cyanés et leur préparation. On appelle *dérivés cyanés les corps qui renferment le radical cyanogène* CN *qui peut avoir une structure double*:

$$\underset{\text{cyanogène}}{-C\equiv N} \qquad \underset{\text{isocyanogène}}{C=N-}$$

Les composés cyanés les plus simples sont le dicyanogène $(CN)_2$ et l'acide cyanhydrique HCN.

Le terme « cyané » vient du mot grec « kyanos » (bleu). Le radical cyanogène a été nommé ainsi parce qu'il entre dans la composition de colorants bleu foncé: bleu de Prusse et bleu de Turnbull.

L'une des sources des dérivés cyanés est le ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN)_6]$ qui cristallise avec trois molécules d'eau : $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$. Ces cristaux sont connus sous le nom de sel sanguin jaune. Le ferrocyanure de potassium fut longtemps préparé à partir de déchets animaux (corne, sabot, sang), par fusion avec de la potasse en présence de limaille de fer. Actuellement, on l'extrait en grandes quantités de la masse d'épuration résiduelle (renfermant de l'hydroxyde de fer) du traitement du gaz d'éclairage.

Par fusion du ferrocyanure de potassium avec du sodium métallique, on obtient à la fois du cyanure de potassium et du cyanure de sodium:

$$K_4[Fe(CN)_6)]+2Na \longrightarrow 2NaCN+4KCN+Fe$$

Le cyanure de sodium peut être obtenu par d'autres procédés, la calcination de l'hydrogénocarbonate de sodium avec du charbon en atmosphère d'azote par exemple:

$$Na_2CO_3+4C+N_2 \longrightarrow 2NaCN+3CO$$

Le cyanure de potassium et le cyanure de sodium sont des corps cristallisés extrêmement toxiques. En solutions aqueuses ils ont la propriété, en présence de l'oxygène de l'air, de dissoudre l'or; c'est pourquoi on les utilise en grande quantité pour extraire l'or

des minerais aurifères (procédé au cyanure):

$$2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 2K[Au(CN)_2] + 2KOH + H_2O_2$$

Le peroxyde d'hydrogène obtenu participe ensuite à la formation d'un sel d'or complexe:

$$2Au + 4KCN + H_2O_2 \longrightarrow 2K[Au(CN)_2] + 2KOH$$

De ce sel complexe, l'or peut être extrait par différents procédés. à l'aide de zinc métallique par exemple.

Les cyanures métalliques sont également utilisés pour la dorure. l'argenture, le nickelage (galvanoplastie). En chimie organique, le cyanure de potassium est très employé dans différentes synthèses: préparation des acides mono et polycarboxyliques, des acides-alcools et acides aminés par l'intermédiaire de la formation de nitriles suivie de leur hydrolyse (p. 205), etc.

L'action des acides sur les cyanures de sodium et de potassium donne l'acide cyanhydrique:

$$NaCN + HCl \longrightarrow NaCl + HCN$$

197. Nitriles (cyanures d'alcoyle). Préparation et propriétés. On appelle nitriles les corps dans lesquels le radical organique est lié au carbone du groupe CN:

CH_3-CN	C_2H_5-CN
nitrile acétique (cyanure de méthyle)	nitrile propionique (cyanure d'éthyle)

Les nitriles peuvent être obtenus par action du cyanure de potassium sur les halogénures d'alcoyle:

$$C_2H_5I + KCN \longrightarrow C_2H_5-C\equiv N + KI$$

La chaîne carbonée s'allonge ainsi d'une unité.

Un autre procédé de préparation des nitriles consiste en la déshydratation des amides par chauffage en présence d'agents déshydratants (anhydride phosphorique par exemple):

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} \longrightarrow CH_3-C\equiv N + H_2O$$

Les nitriles fortement carbonés, à partir de C_{14}, sont liquides; au-delà ils sont solides. Ils ont une odeur caractéristique semblable à celle d'amande amère. Ils sont toxiques mais beaucoup moins que l'acide cyanhydrique.

Signalons deux propriétés essentielles des nitriles.

1. Lors de leur réduction, le radical cyané fixe l'hydrogène et se transforme en groupe aminé:

$$CH_3-C\equiv N+2H_2 \longrightarrow \underset{\text{éthylamine}}{C_2H_5-NH_2}$$

La réduction s'effectue dans une solution alcoolique de sodium métallique. L'hydrogène naissant libéré par l'alcool rompt les secondes et troisièmes liaisons entre le carbone et l'azote, et se fixe sur ceux-ci (à raison de deux atomes sur chacun). Cette méthode de réduction capitale fut proposée pour la première fois en 1880 par un élève de Boutlérov: A. Vychégradski.

La réduction des nitriles sert à déterminer la structure des diamines. La structure de la pentaméthylènediamine

$$NH_2-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH_2$$

est ainsi confirmée par le fait qu'elle peut être obtenue à partir du bromure de triméthylène (1,3-dibromopropane) de la façon suivante:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2-\boxed{Br\ \ K}-CN\\ +\\ \diagdown CH_2-\boxed{Br\ \ K}-CN\end{matrix} \longrightarrow CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2-CN\\ \\ \diagdown CH_2-CN\end{matrix} + 2KBr$$

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2-CN\\ \\ \diagdown CH_2-CN\end{matrix} + 8H \longrightarrow CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2-NH_2\\ \\ \diagdown CH_2-CH_2-NH_2\end{matrix}$$

2. Par action d'acides ou de bases dilués, les nitriles sont hydrolysés (saponifiés) en acides (p. 205).

198. Isonitriles (carbylamines). On appelle carbylamines ou isonitriles les corps dans lesquels le radical organique est lié à l'azote du groupe CN. Citons comme exemple la méthylcarbylamine $CH_3-N=C$.

Les carbylamines résultent, ainsi que les nitriles, de l'action des cyanures sur les halogénures d'alcoyle. A partir du cyanure d'argent, on obtient des isonitriles:

$$CH_3I+AgCN \longrightarrow CH_3-N=C+AgI$$

Un autre procédé de préparation des carbylamines est l'action du chloroforme et d'un alcali caustique sur des amines primaires:

$$C_2H_5-N\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\diagdown\\ Cl\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown Cl\end{matrix} \xrightarrow{-2HCl} \left[C_2H_5-N=C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown Cl\end{matrix}\right] \xrightarrow{-HCl} C_2H_5-N=C$$

Cette réaction sert à déceler les amines primaires, car la formation de carbylamines, même en faible quantité, est facile à vérifier grâce à leur odeur caractéristique très désagréable.

Sous l'action des acides les carbylamines fixent l'eau et s'hydrolysent en amines primaires et acide formique:

$$R-N=C \xrightarrow{+H_2O} \left[R-N=C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown H\end{matrix}\right] \xrightarrow{+H_2O} R-NH_2+O=C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown H\end{matrix}$$

Cette réaction prouve que, chez les carbylamines, le radical hydrocarbure est lié à l'azote.

Les carbylamines se prêtent aux réactions d'addition, celle-ci ne portant que sur le carbone:

$$R-N=C+S \longrightarrow \underset{\text{ester isothiocyanique ou sénévol}}{R-N=C=S}$$

La fixation exclusive sur le carbone montre que celui-ci présente, chez les carbylamines, un caractère particulier.

On représentait autrefois la structure des carbylamines par une formule comprenant un carbone « divalent ». Actuellement, on admet que le carbone et l'azote du groupe isonitrile sont liés par une triple liaison originale dont deux des valences sont constituées par deux couples d'électrons « partagés » et dont la troisième provient entièrement de l'azote. Le carbone possède donc une paire d'électrons libre et porte une charge négative, l'azote portant une charge positive:

$$R-\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C} \qquad\qquad R:N\,\vdots\vdots\,C:$$

Les carbylamines sont des liquides dont le point d'ébullition est inférieur à celui des nitriles isomères. Elles sont plus toxiques que les nitriles et ont une odeur nauséabonde.

199. Acide cyanhydrique. L'acide cyanhydrique HCN est un liquide incolore à odeur d'amande amère (Eb. 25°). Il est très peu dissocié en solution aqueuse. C'est un poison violent.

Il est assez répandu dans les plantes, à l'état libre ou combiné. On trouve l'hétéroside amygdaline $C_{20}H_{27}NO_{11}\cdot 3H_2O$, qui s'hydrolyse en deux molécules de glucose, une molécule d'aldéhyde benzoïque et une molécule d'acide cyanhydrique, dans les feuilles du laurier-cerise, dans l'amande amère, dans les noyaux de pêche, d'abricots, prunes, cerises:

$$C_{20}H_{27}NO_{11}+2H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6+C_6H_5-CHO+HCN$$

L'acide cyanhydrique est le nitrile de l'acide formique; pendant un stockage prolongé, sa solution aqueuse se transforme en formiate d'ammonium:

$$H-C\equiv N+2H_2O \longrightarrow \left[H-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} +NH_3\right] \longrightarrow H-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown ONH_4\end{matrix}$$

Comme on l'a déjà vu, l'action des cyanures sur les halogénures d'alcoyle donne à la fois des nitriles $R—C \equiv N$ et des carbylamines $R—N=C$. Pour cela et pour d'autres raisons, l'acide cyanhydrique est considéré comme un mélange de deux tautomères:

$$H-C \equiv N \rightleftarrows H-N=C$$

La forme carbylamine existe en faible quantité dans l'acide cyanhydrique.

Industriellement on obtient l'acide cyanhydrique par oxydation simultanée du méthane et de l'ammoniac par l'air sur le platine (catalyseur):

$$2CH_4+2NH_3+3O_2 \longrightarrow 2HCN+6H_2O$$

Cet acide est employé comme un sous-produit initial pour la préparation du nitrile acrylique et du méthacrylate de méthyle (utilisés dans l'industrie des verres organiques).

200. Cyanogène. Le cyanogène $(CN)_2$, souvent appelé dicyanogène, fut obtenu pour la première fois par Gay-Lussac en 1815 par chauffage du cyanure de mercure:

$$Hg\langle{}^{CN}_{CN} \longrightarrow Hg+N \equiv C-C \equiv N$$

On peut également le préparer par mélange de solutions de sulfate de cuivre et de cyanure de potassium:

$$2CuSO_4+4KCN \longrightarrow 2K_2SO_4+2CuCN+(CN)_2$$

$Cu(CN)_2$ initialement formé se décompose aussitôt en CuCN et en cyanogène libre. On obtient de faibles quantités de cyanogène en faisant passer de l'azote sur du charbon porté au rouge. L'analyse spectrale décèle la présence de cyanogène dans la queue des comètes.

Le cyanogène est un gaz incolore, très toxique, qui se condense à —20,7° et se solidifie à —34,2°.

Il se forme du cyanogène lors du chauffage de l'oxalate d'ammonium en présence d'agents déshydratants:

$$NH_4OOC-COONH_4 \longrightarrow N \equiv C-C \equiv N+4H_2O$$

Le cyanogène est hydrolysé par l'acide chlorhydrique dilué avec formation d'acide oxalique et d'ammoniac (on obtient finalement du chlorure d'ammonium et de l'oxalate d'ammonium):

$$N \equiv C-C \equiv N+4H_2O \longrightarrow HOOC-COOH+2NH_3$$

Le cyanogène est donc le nitrile de l'acide oxalique.

Il présente une certaine analogie avec les halogènes: en chauffant du potassium en présence de chlore on obtient du chlorure de potassium KCl, et en présence de cyanogène du cyanure de potassium

KCN. Avec la potasse caustique, le chlore forme KCl et KClO ; en traversant une solution de KOH, le cyanogène forme du cyanure de potassium KCN et de l'hypocyanite de potassium KCNO. De même que le chlorure d'argent, le cyanure d'argent AgCN est un précipité blanc caillebotté, insoluble dans l'eau mais soluble dans l'ammoniac.

201. Cyanamide. L'action du chlore sur l'acide cyanhydrique donne le chlorure de cyanogène Cl — C ≡ N (Eb. 15,5°) :

$$Cl-\boxed{Cl+H}-C\equiv N \longrightarrow Cl-C\equiv N+HCl$$

En traitant une solution éthérée de chlorure de cyanogène par l'ammoniac, on obtient la cyanamide $NH_2 - C \equiv N$:

$$NH_2-\boxed{H+Cl}-C\equiv H \longrightarrow NH_2-C\equiv N+HCl$$

La cyanamide se présente sous forme de cristaux incolores. déliquescents à l'air (Fus. 41-42°). L'hydrogène de la cyanamide est facilement remplaçable par un métal.

Le sel de calcium de la cyanamide ou cyanamide calcique CaN—C≡N est très important. On prépare la cyanamide calcique par action de l'azote sur le carbure de calcium chauffé au rouge :

$$CaC_2+N_2=CaCN_2+C$$

La cyanamide calcique est décomposée par l'eau, comme suit :

$$CaCN_2+3H_2O \longrightarrow CaCO_3+2NH_3$$

La synthèse de la cyanamide calcique est un des procédés possibles de la fixation de l'azote atmosphérique. Ce fait le fit pendant un certain temps utiliser comme engrais azoté, mais il fut ensuite remplacé par d'autres composés plus assimilables (urée et nitrate d'ammonium). On continue cependant à le produire massivement, car on l'utilise comme défoliant du coton et pour la préparation de certains composés azotés qui jouent un rôle important dans la fabrication des agents tensio-actifs et des plastiques :

```
                                     NH2
                                      |
                                      C
                                     / \\
H2N—C—NH—CN                         N   N
    ||                              ||  |
    NH                         H2N—C    C—NH2
                                     \ //
                                      N
```

cyanguanidine — mélamine

202. Acide cyanique. Par fusion du cyanure de potassium avec l'oxyde de plomb, on obtient un sel de l'acide cyanique, le cyanate

de potassium (l'oxyde de plomb joue dans ce cas le rôle d'oxydant). L'acide cyanique est un liquide volatil se transformant très facilement en polymères solides.

Si on considère l'acide cyanique comme le produit d'oxydation de l'acide cyanhydrique, deux formes tautomères de l'acide cyanique correspondent aux deux formes tautomères de l'acide cyanhydrique:

$$\underset{\text{acide cyanhydrique}}{H-C\equiv N \rightleftarrows H-N=C} \qquad \underset{\text{acide cyanique}}{HO-C\equiv N} \rightleftarrows \underset{\text{acide isocyanique}}{H-N=C=O}$$

Les deux formes tautomères de cet acide n'ont pu être isolées, cependant on en connaît les esters:

$$\underset{\text{ester cyanique}}{R-O-C\equiv N} \qquad \underset{\text{ester isocyanique}}{R-N=C=O}$$

Les esters isocyaniques sont des liquides d'odeur désagréable qu'on obtient par action des halogénures d'alcoyle sur des cyanates:

$$C_2H_5I + AgCNO \longrightarrow C_2H_5-N=C=O + AgI$$

Le radical hydrocarbure des esters isocyaniques est lié à l'azote ce qui est prouvé par l'action des alcalis dilués sur ces esters qui donne une amine primaire et du gaz carbonique:

$$C_2H_5-N=\boxed{C=O}+H_2\boxed{O} \longrightarrow C_2H_5NH_2 + CO_2$$

Les esters cyaniques se forment lorsqu'on fait agir le chlorure de cyanogène sur les alcoolates:

$$C_2H_5-O-\boxed{Na+Cl}-C\equiv N \longrightarrow C_2H_5-O-C\equiv N + NaCl$$

Ils se polymérisent aussitôt en trimères, par exemple $(C_2H_5OCN)_3$. Dans ces polymères, le radical est lié à l'oxygène; par hydrolyse, ils forment des alcools. On n'a pas réussi à obtenir d'ester cyanique sous forme monomère.

203. Acide thiocyanique (sulfocyanhydrique ou rhodanique). Par ébullition du cyanure de potassium avec du soufre, on obtient du thiocyanate de potassium KCNS, sel de l'acide thiocyanique. Cet acide est un liquide qu'on trouve en quantités notables dans le suc d'oignon frais.

Comme pour l'acide cyanique, on peut écrire deux formules tautomères de l'acide thiocyanique:

$$\underset{\text{acide cyanique}}{H-O-C\equiv N} \qquad \underset{\text{acide thiocyanique}}{H-S-C\equiv N}$$

$$\underset{\text{acide isocyanique}}{H-N=C=O} \qquad \underset{\text{acide isothiocyanique}}{H-N=C=S}$$

On connaît les esters des deux formes:

$$\underset{\text{ester thiocyanique}}{R-S-C\equiv N} \qquad \underset{\text{ester isothiocyanique}}{R-N=C=S}$$

Les esters thiocyaniques sont des liquides à odeur d'oignon. On les prépare par action des halogénures d'alcoyle sur les sulfocyanures (ou thiocyanates):

$$C_2H_5I+KCNS \longrightarrow C_2H_5-S-C\equiv N+KI$$

Le radical hydrocarbure des esters thiocyaniques est lié au soufre, la formation de mercaptans et de méthylamine lors de la réduction de ces esters le confirme:

$$C_2H_5-S-C\equiv N+3H_2 \longrightarrow C_2H_5SH+CH_3NH_2$$

Les esters isothiocyaniques sont appelés *huiles de moutardes* ou sénévols *. Ce sont des liquides à odeur très piquante. Ils se préparent par chauffage des esters thiocyaniques:

$$R-S-C\equiv N \longrightarrow R-N=C=S$$

Le radical hydrocarbure des esters isothiocyaniques est lié à l'azote: en présence d'acide sulfurique, ces esters s'hydrolysent en amines primaires et en oxysulfure COS:

$$R-N=\boxed{C=S}\,\boxed{+H_2}\,\boxed{O} \longrightarrow RNH_2+COS$$

Les sénévols se trouvent sous forme d'hétérosides dans les graines et les racines de certaines plantes qui renferment généralement des enzymes hydrolysant ces hétérosides. Lorsqu'on broie ces graines avec de l'eau, il apparaît au bout d'un certain temps des sénévols à l'état libre. Ainsi la moutarde noire et la moutarde de Sarept renferment la *sinigrine* ** (ou sinigroside), qui est dissociée par une enzyme (myrosine) en glucose, sénévol allylique et hydrogénosulfate de potassium:

$$\underset{\text{sinigrine}}{C_{10}H_{16}O_9NS_2K}+H_2O \longrightarrow \underset{\text{allylsénévol}}{CH_2=CH-CH_2-N=C=S}+C_6H_{12}O_6+KHSO_4$$

L'*allylsénévol* a une odeur très piquante; en contact avec la peau, il provoque une sensation de brûlure et la formation de phlyctènes.

* Du mot *sénévé*, plante qui produit la graine dont on fait la moutarde (*N.d.R.*).

** Du mot latin *Sinapis nigra*, la sinigrine est le sel de potassium de l'acide myronique (*N.d.R.*)

DÉRIVÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE

204. Chlorures d'acide carbonique. A l'acide carbonique, diacide, correspondent deux chlorures d'acides : le dichlorure ou phosgène et le monochlorure ou acide chlorocarbonique (appelé également acide chloroformique) :

$$O=C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \qquad O=C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OH\end{matrix} \qquad O=C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

acide carbonique — acide chlorocarbonique (chloroformique) — phosgène

Acide chlorocarbonique et ses esters. L'acide chlorocarbonique (chloroformique) peut être considéré comme un dérivé de l'acide carbonique dans lequel un hydroxyle est remplacé par un chlore, ou bien comme un dérivé de l'acide formique H—CO—H dans lequel c'est l'hydrogène lié au carbone qui est remplacé par un chlore. L'acide chlorocarbonique n'existe pas à l'état libre. Ses esters (chlorocarbonates) peuvent être obtenus par l'action dn phosgène sur les alcools :

$$O=C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + CH_3OH \rightarrow O=C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} + HCl$$

ester méthylique de l'acide chlorocarbonique

Les esters chlorocarboniques sont des liquides à odeur piquante qui rappelle celle du phosgène ; leurs vapeurs sont lacrymogènes. La chloration de l'ester méthylique donne l'ester monochlorométhylique de l'acide chlorocarbonique (Eb. 106°)

$$O=C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown O-CH_2Cl\end{matrix}$$

et l'ester trichlorométhylique de ce même acide, appelé également

diphosgène (Eb. 127°)

$$O=C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown O-CCl_3\end{matrix}$$

diphosgène

Ces deux composés furent employés comme vésicants pendant la guerre de 1914-1918.

A chaud, le diphosgène se décompose en deux molécules de phosgène :

$$O=C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OCCl_3\end{matrix} \rightarrow 2COCl_2$$

Le *phosgène* * $COCl_2$ fut obtenu pour la première fois en 1811 par Davy, par combinaison du chlore à l'oxyde de carbone à la lumière solaire :

$$CO+Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

Industriellement, on prépare le phosgène en envoyant, à haute température, l'oxyde de carbone et le chlore sur du charbon activé. Le phosgène est un gaz qui se condense sous pression ou par réfrigération en un liquide qui bout à 8,2° ; il a une forte odeur piquante.

Le phosgène est un gaz asphyxiant ; sa toxicité se traduit essentiellement par une dégradation des tissus pulmonaires.

Le phosgène présente les réactions types des chlorures d'acides. Avec l'eau, il donne les acides carbonique et chlorhydrique :

$$O=C\begin{matrix}\diagup \boxed{Cl \quad H}-OH \\ + \\ \diagdown \boxed{Cl \quad H}-OH\end{matrix} \rightarrow O=C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix}+2HCl$$

A température ordinaire, cette réaction est assez lente, par action des alcools sur le phosgène on obtient des esters chlorocarboniques, puis des esters carboniques :

$$O=C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown \boxed{Cl+H}-O-C_2H_5\end{matrix} \rightarrow O=C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}+HCl$$

$$O=C\begin{matrix}\diagup \boxed{Cl+H}-O-C_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} \rightarrow O=C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}+HCl$$

Le phosgène est utilisé dans l'industrie des colorants aniliniques des plastiques polyuréthannes et des caoutchoucs synthétiques. Il fut employé comme gaz de combat durant la guerre de 1914-1918.

---

* Du grec *phôs* — lumière, *gennan* — engendrer.

205. Esters carboniques. Les esters carboniques peuvent être obtenus par l'action du phosgène sur les alcools. Ce sont des liquides incolores à odeur agréable, peu solubles dans l'eau.

On connaît aussi les esters de l'acide orthocarbonique, acide dont l'existence est hypothétique:

$$\left[\begin{matrix} H\,O \\ HO \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right] \rightarrow O=C\!<\!\! \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + H_2O$$

acide orthocarbonique

Les esters de cet acide se forment par l'action des alcoolates sur le tétrabromure de carbone:

$$\begin{matrix} C_2H_5O - Na + Br \\ C_2H_5O - Na + Br \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} Br + Na - OC_2H_5 \\ Br + Na - OC_2H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + 4NaBr$$

orthocarbonate d'éthyle

L'orthocarbonate d'éthyle est un liquide qui s'hydrolyse en alcool et en carbonate d'éthyle.

206. Dérivés azotés de l'acide carbonique. A l'acide carbonique correspondent deux amides: la diamide (urée ou carbamide) et la monoamide (acide carbamique):

$$O=C\!<\!\! \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \qquad O=C\!<\!\! \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} \qquad O=C\!<\!\! \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

acide carbonique — acide carbamique — urée

L'*acide carbamique* n'existe pas à l'état libre. Son sel ammonique, le carbamate d'ammonium, provient de l'action du gaz carbonique sur l'ammoniac:

$$O=C=O + 2NH_3 \rightarrow O=C\!<\!\! \begin{matrix} ONH_4 \\ NH_2 \end{matrix}$$

En réagissant avec l'eau, le carbamate d'ammonium se transforme en carbonate d'ammonium:

$$O=C\!<\!\! \begin{matrix} ONH_4 \\ NH_2 \end{matrix} + H_2O \rightarrow O=C\!<\!\! \begin{matrix} ONH_4 \\ ONH_4 \end{matrix}$$

On peut ensuite obtenir l'urée par déshydratation du carbamate d'ammonium:

$$O=C\!<\!\! \begin{matrix} ONH_4 \\ NH_2 \end{matrix} \rightarrow O=C\!<\!\! \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + H_2O$$

Les esters de l'acide carbamique s'appellent *uréthannes*. On peut les obtenir par action de l'ammoniac sur les esters chlorocarboniques:

$$O{=}C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix} + NH_3 \longrightarrow O{=}C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HCl$$

Les uréthannes sont des corps cristallisés. Certains sont employés en médecine en tant qu'agents hypnotiques et sédatifs.

L'*urée* (carbamide) $CO(NH_2)_2$ est le principal produit de transformation des matières protéiques dans l'organisme des mammifères. On en trouve en quantité notable dans l'urine de l'homme (2%) et des mammifères. L'homme élimine de 20 à 30 g d'urée par 24 heures.

La première synthèse de l'urée, par évaporation d'une solution aqueuse de cyanate d'ammonium, fut réalisée par Wöhler en 1828 *. Le cyanate d'ammonium s'isomérise en urée, la réaction étant réversible:

$$NH_4OCN \rightleftarrows CO(NH_2)_2$$

La structure de l'urée découle de sa synthèse à partir du phosgène et de l'ammoniac:

$$O{=}C\begin{matrix}\diagup \boxed{Cl + H} -NH_2\\ \diagdown \boxed{Cl + H} -NH_2\end{matrix} \longrightarrow O{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2HCl$$

L'urée est très employée comme engrais; on la prépare industriellement en chauffant un mélange d'ammoniac et de gaz carbonique sous pression:

$$CO_2 + 2NH_3 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

L'urée est un solide cristallisant en prismes plans semblables aux cristaux de nitrate de potassium ; elle est très soluble dans l'eau (Fus. 133°).

On a récemment découvert une propriété inattendue de l'urée: en présence d'une faible quantité d'alcool méthylique, les cristaux d'urée peuvent adsorber les hydrocarbures paraffiniques, les alcools et les dérivés halogénés à chaînes non ramifiées. Les composés à chaînes ramifiées ne sont pas adsorbés par l'urée. Ce phénomène provient de la structure particulière des cristaux d'urée qui forment des « pores cristallins » si étroits que les hydrocarbures à chaînes ramifiées ne peuvent y pénétrer. Actuellement, on sépare ainsi les paraffines normales des produits pétroliers; après essorage de la phase liquide, qui contient les isoparaffines, on traite les cristaux par l'eau qui dissout l'urée et on recueille l'hydrocarbure.

---

* Friedrich Wöhler (1800-1882), chimiste allemand, fut l'élève de Berzelius. Il effectua de nombreux travaux dont: la synthèse de l'urée (1828), la préparation et l'étude des dérivés du benzoyle (en collaboration avec J. Liebig, 1832) et de l'acide urique, etc.

En tant qu'amide, l'urée forme des sels avec les acides mais un seul groupe aminé participe à cette réaction :

$$O=C\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + HNO_3 \rightarrow O=C\langle{}^{NH_2}_{NH_2\cdot HNO_3}$$

Le nitrate d'urée est peu soluble dans l'eau.

Comme toutes les amides, l'urée chauffée en présence d'acides ou de bases dilués se dissocie en formant un acide et de l'ammoniac :

$$O=C\langle{}^{NH_2+H-O-H}_{NH_2+H-O-H} \rightarrow 2NH_3+\left[O=C\langle{}^{OH}_{OH}\right] \rightarrow 2NH_3+CO_2+H_2O$$

Cette hydrolyse de l'urée se produit également sous l'action de l'*uréase*, enzyme se trouvant dans les reins des mammifères ainsi que dans les graines de nombreuses plantes, notamment dans les fèves de soja.

Avec l'acide nitreux, l'urée réagit comme les amides, en donnant de l'azote et un acide :

$$O=C\langle{}^{N\ H_2}_{N\ H_2} + {}^{O=N-OH}_{O=N-OH} \rightarrow 2N_2+2H_2O+\left[O=C\langle{}^{OH}_{OH}\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow 2N_2+3H_2O+CO_2$$

L'urée peut réagir avec les acides, chlorures d'acides, anhydrides d'acides et esters. L'action du chlorure d'acétyle sur l'urée conduit au remplacement d'un hydrogène d'un groupe aminé par l'acétyle, c'est-à-dire à la formation de l'acétylurée $CH_3CO-NHCONH_2$ (Fus. 217°). Chauffée avec l'acide malonique, l'urée se cyclise en acide barbiturique (cristaux) :

$$O=C\langle{}^{NH-H\ \ HO-OC}_{NH-H\ \ HO-OC}\rangle CH_2 \rightarrow O=C\langle{}^{NH-CO}_{NH-CO}\rangle CH_2+2H_2O$$

Chauffée au-dessus de son point de fusion, l'urée libère de l'ammoniac et se transforme en *biuret* :

$$NH_2-CO-NH_2+H-NH-CO-NH_2 \rightarrow NH_2CO-NH-CONH_2+NH_3$$

Le biuret fond à 190°. En solution alcaline, il donne avec le sulfate de cuivre une coloration rouge-violet.

Semicarbazide. L'action de l'acide nitrique concentré sur l'urée, en présence d'acide sulfurique concentré, donne la *nitrouréé* :

$$NH_2-CO-NH-H+HO-NO_2 \rightarrow NH_2CONH-NO_2+H_2O$$

La nitrourée est un corps cristallisé qui fond en se décomposant à 150°.

Par réduction électrolytique la nitrourée se transforme en semicarbazide:

$$NH_2CONH-NO_2+3H_2 \longrightarrow NH_2CONH-NH_2+2H_2O$$

Le semicarbazide, corps cristallisé (Fus. 96°). Il forme des sels avec un équivalent d'acide.

En réagissant avec les aldéhydes et les cétones, le semicarbazide forme des *semicarbazones*:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=\boxed{O+\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}}\!\!>N-NH-CONH_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=N-NHCONH_2+H_2O$$

Les semicarbazones sont bien cristallisables; on les utilise pour détecter les aldéhydes et les cétones, ainsi que pour séparer ceux-ci.

La *guanidine* se forme par action de l'ammoniac sur les esters orthocarboniques:

$$NH\!<\!\boxed{\begin{matrix} H & C_2H_5O \\ + & \\ H & C_2H_5O \end{matrix}}\!>\!C\!<\!\boxed{\begin{matrix} OC_2H_5 & H \\ & + \\ OC_2H_5 & H \end{matrix}}\begin{matrix} -NH_2 \\ \\ -NH_2 \end{matrix} \longrightarrow NH=C\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} +4C_2H_5OH$$

On peut la considérer comme un dérivé de l'acide carbonique dans lequel deux hydroxyles sont remplacés par des groupes aminés et l'oxygène du carbonyle par un groupe NH:

$$O=C\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \qquad\qquad HN=C\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

acide carbonique — guanidine

La guanidine est un corps incolore cristallisé, très hygroscopique, absorbant le gaz carbonique de l'air, formant des sels avec un équivalent acide, et possédant des propriétés fortement basiques.

L'arginine et la créatine, dérivés de la guanidine, ont une grande importance physiologique.

L'*arginine*

$$\begin{matrix} NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-CH_2CH_2CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \end{matrix}$$

peut être considérée comme un dérivé de l'acide α-aminovalérique dont un hydrogène du carbone δ est remplacé par un résidu de guanidine. L'arginine, acide α-amino-δ-guanidylvalérique, est un des plus importants produits de l'hydrolyse de nombreuses matières protéiques; on la rencontre à l'état libre dans les germes de plantes.

Chauffée en présence d'alcalis, l'arginine s'hydrolyse en urée et ornithine:

$$NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-CH_2CH_2CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH+H-O-H \rightarrow$$

arginine

$$\rightarrow O=C\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}+NH_2-CH_2CH_2CH_2-CH(NH_2)-COOH$$

urée ornithine

Une telle hydrolyse s'effectue sous l'action de *l'arginase*, enzyme trouvée dans le foie.

La *créatine*

$$HN=C\begin{cases}NH_2\\N-CH_2-COOH\\|\\CH_3\end{cases}$$

peut être considérée comme un dérivé de l'acide acétique dont un hydrogène est remplacé par un résidu de guanidine N-méthylé. La créatine est donc l'acide N-méthylguanidylacétique. On la trouve dans le suc musculaire des vertébrés; elle fond à 100° et a une saveur amère. Chauffée en présence d'acides dilués, elle se déshydrate en donnant la *créatinine*:

$$HN=C\begin{cases}NH-\boxed{H}\\N-CH_2-CO-\boxed{OH}\\|\\CH_3\end{cases} \rightarrow HN=C\begin{cases}NH-CO\\\quad\;\;|\\N-CH_2\\|\\CH_3\end{cases}+H_2O$$

créatinine

On trouve la créatinine dans le suc musculaire et l'urine des animaux ainsi que dans les plantes.

207. Equivalents sulfurés des dérivés de l'acide carbonique. En remplaçant les atomes d'oxygène par des atomes de soufre dans les molécules d'acide carbonique et de ses dérivés, on obtient des dérivés sulfurés analogues:

$$S=C=S \qquad S=C\begin{cases}OH\\SH\end{cases} \qquad S=C\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$

sulfure de carbone — acide dithiocarbonique (xanthogénique) — thiourée

Les solutions de soufre dans le sulfure de carbone sont utilisées dans la vulcanisation *à froid* du caoutchouc.

Acide xanthogénique (*dithiocarbonique*). L'action du sulfure de carbone sur les alcools en présence d'alcali caustique ou d'alcoolates donne des esters de l'acide xanthogénique (xanthates) :

$$S{=}C{=}S + NaOC_2H_5 \longrightarrow S{=}C(SNa){-}OC_2H_5$$

Les dérivés de l'acide xanthogénique sont jaunes. L'acide libre est très instable et se décompose facilement.

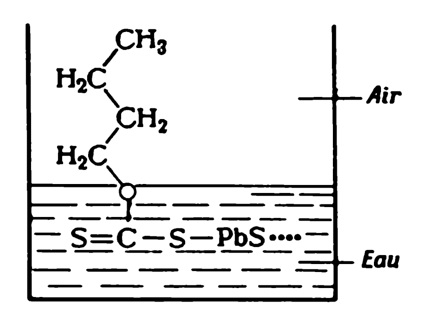


Fig. 57. Schéma de la position des particules de xanthate à la surface de séparation eau-air

Comme on l'a déjà vu (p. 328), les xanthates de cellulose sont employés industriellement pour la fabrication de fibres artificielles.

Les xanthates forment avec les sels de métaux lourds des précipités peu solubles.

On utilise les éthyl- et butylxanthates de métaux alcalins pour l'enrichissement des minerais de métaux lourds (Cu, Ni, Pb, Zn, etc.) par flottation. Les minerais sulfurés renferment des mélanges de roches silicatées (silicates de sodium, calcium, magnésium, etc.) et de sulfures de métaux lourds : PbS (galène), CuS (chalcopyrite), ZnS (blende de zinc), etc. Pour séparer les sulfures de la gangue, le minerai est préalablement moulu et dispersé dans l'eau. Si on ajoute à cette « pulpe » une petite quantité de xanthates, ils sont adsorbés par les particules de minerai (par l'intermédiaire du groupe xanthogénique) qu'ils font s'accumuler à la surface de séparation eau-air (fig. 57).

Dans une installation de flottation, on ajoute des agents moussants (huile de pin, terpinéol, etc.) à la suspension et on y provoque

une forte agitation en insufflant de l'air. Les bulles d'air se recouvrent superficiellement de particules de minerai et émergent à la surface de l'eau. Des palettes de bois rotatives séparent cette mousse porteuse du minerai de la suspension de gangue; les silicates n'ayant pas d'affinité pour les xanthates ne passent pas dans la mousse. Ainsi, à l'aide des agents de flottation, on réalise un processus paradoxal: les minéraux lourds « émergent », et les silicates plus légers restent au fond.

Avec de faibles quantités d'agents de flottation, ce procédé permet de réaliser un enrichissement important, même dans le cas de minerais pauvres. Grâce à différents réactifs combinés au traitement chimique, on sépare partiellement des mélanges de minerais: cuivre-fer, plomb-zinc, etc.

La *thiourée* NH_2CSNH_2 a des propriétés identiques à celles de l'urée pour la plupart. On l'a obtenue pour la première fois en chauffant du thiocyanate d'ammonium (de même qu'on obtient l'urée à partir du cyanate d'ammonium) :

$$N{\equiv}C{-}SNH_4 \longrightarrow HN{=}C(SH){-}NH_2 \longrightarrow (NH_2)_2C{=}S$$

Actuellement, on prépare la thiourée par action du sulfure d'hydrogène sur la cyanamide:

$$N{\equiv}C{-}NH_2 + H{-}SH \longrightarrow HN{=}C(NH_2){-}SH \longrightarrow H_2N{-}C(NH_2){=}S$$

La thiourée se présente sous forme de cristaux (Fus. 180°); elle est soluble dans l'eau. On l'utilise en photographie (pour obtenir des tons sépia) et pour la synthèse de certains médicaments. Il est intéressant de signaler que le traitement des tubercules de pommes de terre par la thiourée permet leur croissance sans hibernation préalable.

208. Plastiques à base de résines urée-formaldéhyde (carbamides). *Aminoplastes.* L'urée et ses dérivés (thiourée, dicyanodiamidine, etc.) se condensent avec le formaldéhyde (ou formol) en donnant des résines carbamides dont on tire des plastiques appelés *aminoplastes.*

Pour donner une idée de la structure de ces aminoplastes, prenons l'exemple de la formation des produits de condensation de l'urée et du formaldéhyde.

L'un des premiers stades de cette réaction complexe est la formation de *diméthylolurée*:

$$O=C\begin{matrix}\diagup NH\ \boxed{H+HO}-CH_2-OH \\ \diagdown NH\ \boxed{H+HO}-CH_2-OH\end{matrix} \longrightarrow O=C\begin{matrix}\diagup NH-CH_2-OH \\ \diagdown NH-CH_2-OH\end{matrix} + 2H_2O$$

forme hydratée de CH_2O — diméthylolurée

En la chauffant avec l'urée en présence d'acides (l'acide oxalique par exemple), on provoque une réaction de polycondensation avec élimination d'eau:

$$HO-CH_2NHCONHCH_2\boxed{OH+H}NHCONH\boxed{H+HO}CH_2NHCONHCH_2-OH+\ldots\longrightarrow$$

$$\longrightarrow\ldots-CH_2NHCONHCH_2-NHCONH-CH_2NHCONHCH_2-\ldots+nH_2O$$

En outre, les molécules de diméthylolurée peuvent elles-mêmes entrer mutuellement en réaction de polycondensation suivant le schéma:

$$\begin{matrix}\boxed{H}N-CH_2-\boxed{OH+H}N-CH_2-\boxed{OH+H}N-CH_2-\boxed{OH+H}N-CH_2-OH+\ldots \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad CO \qquad\qquad\quad\ CO \qquad\qquad\quad\ CO \qquad\qquad\quad\ CO \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \boxed{H}N-CO_2-\boxed{OH+H}N-CH_2-\boxed{OH+H}N-CH_2-\boxed{OH+H}N-CH_2-OH+\ldots\end{matrix}$$

Les molécules de formaldéhyde contenues dans le mélange peuvent « réticuler » entre elles les molécules linéaires:

$$\begin{matrix}\ldots CH_2-N-CO-NH-CH_2-NH-CO-NH-CH_2-N-CO-NH-CH_2\ldots \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ H \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad H \\ O=CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O=CH_2 \\ H \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad H \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \ldots CH_2-N-CO-NH-CH_2-NH-CO-NH-CH_2-N-CO-NH-CH_2\ldots\end{matrix}$$

Il se forme ainsi un mélange complexe de molécules linéaires et tridimensionnelles de poids moléculaire très élevé.

Selon les conditions expérimentales, on obtient des résines à caractères variés, très utilisées industriellement.

Etant incolores, les résines carbamides se colorent facilement. On les utilise beaucoup pour l'encollage et l'imprégnation de la lignine pour la décoration, pour fabriquer des objets d'usage courant (lampes, plafoniers, écouteurs téléphoniques, vaisselle) et des vernis. A partir des résines urée, on obtient également un matériau poreux léger (dit *mipore*), utilisé pour l'isolation thermique et phonique.

On peut remplacer l'urée par la thiourée et le formaldéhyde par d'autres aldéhydes.

SECONDE PARTIE

COMPOSÉS CARBOCYCLIQUES

COMPOSÉS DE LA SÉRIE AROMATIQUE (ARÈNES)

On appelle *composés de la série aromatique les corps dont les molécules possèdent un groupement particulier de six carbones, le noyau benzénique ou cycle benzénique*:

```
        |
        C
      /   \\
  —C        C—
    ||      |
  —C        C—
      \   //
        C
        |
```

CHAPITRE XVIII

COMPOSÉS AROMATIQUES MONOCYCLIQUES

LE BENZÈNE C_6H_6 ET SES HOMOLOGUES C_nH_{2n-6}

209. Propriétés du benzène. Le terme principal des composés aromatiques est le benzène C_6H_6. C'est un liquide mobile incolore ($d_4^{20} = 0{,}879$; Eb. 80,1°) ; il a une odeur caractéristique, n'est pas soluble dans l'eau, s'enflamme facilement et brûle avec une flamme vive. Le benzène réfrigéré se solidifie en une masse cristalline blanche (Fus. 5,5°). Le benzène est très utilisé dans l'industrie comme solvant et en tant que matière première de la synthèse d'une série de composés organiques précieux. On en consomme de grandes quantités comme additif de carburants liquides pour moteurs.

L'histoire de la découverte du benzène est intéressante. En 1812-1815, l'éclairage au gaz apparut pour la première fois à Londres. Le gaz de ville, extrait de la graisse d'animaux marins, était livré en bouteilles de fer. Ces bouteilles étaient en général placées dans les caves à partir desquelles le gaz était distribué par des tuyauteries. On remarqua bientôt un phénomène désagréable: par grands froids, le gaz devenait incapable de brûler avec une flamme éclairante. En 1825, les propriétaires de l'usine à gaz consultèrent Faraday. Celui-ci observa que les parties constituantes du gaz capables de brûler avec une flamme vive se rassemblaient au fond de la bouteille sous la forme d'une couche liquide transparente.

En étudiant ce liquide, Faraday * découvrit un nouvel hydrocarbure : le benzène.

Le benzène, ses dérivés et les corps de structure analogue appartiennent à la *série des composés aromatiques*. Rappelons également que les corps à chaîne carbonée ouverte font partie des composés de la *série aliphatique*. Ces dénominations pouvant prêter à confusion, il est nécessaire d'en préciser l'origine.

Les premiers acides, alcools, éthers organiques connus étaient en relation étroite avec les produits tirés des graisses. Ce ne fut que plus tard qu'on établit que ces composés renfermaient des chaînes carbonées ouvertes. C'est pourquoi le nom de série aliphatique est resté attaché aux corps à structure acyclique.

Les dérivés du benzène ont été d'abord extraits de goudrons aromatiques (goudron benzoïque, benjoin, etc.). Par la suite, il apparut que ces composés avaient une structure cyclique analogue à celle du benzène. C'est pourquoi on les groupa dans la série des composés aromatiques.

Particularités des composés aromatiques. Le benzène est le plus simple des hydrocarbures aromatiques. Considérons tout d'abord l'ensemble de ses propriétés caractéristiques le distinguant des hydrocarbures acycliques, saturés et non saturés, étudiés précédemment. Ces propriétés constituent le « caractère aromatique » du benzène, qui se trouve déterminé par la structure chimique.

Du point de vue de la composition, le benzène et ses homologues sont des hydrocarbures non saturés. La composition du benzène se traduit par la formule C_6H_6. La formule générale des homologues de la série benzénique est :

$$C_nH_{2n-6}$$

En comparant cette formule à celle de la série des hydrocarbures saturés C_nH_{2n+2}, il est évident que la différence est de huit hydrogènes. De par sa composition chimique, le benzène est donc un composé fortement insaturé. Cependant, le *caractère non saturé du benzène ne se manifeste pas dans ses réactions types.* Nous attendons du benzène à juste titre, un comportement identique à ceux de l'éthylène, du butadiène et d'autres hydrocarbures non saturés classiques. Cependant, il ne décolore pas l'eau de brome, c'est-à-dire qu'il ne fixe pas le brome dans les conditions ordinaires. La solution de permanganate de potassium, agitée avec le benzène, ne se décolore pas, prouvant que le benzène, dans ces conditions, est stable à l'oxydation. Il l'est même lors de l'ébullition prolongée avec une solution

* *Michael Faraday* (1791-1867), chimiste et physicien anglais dont les recherches les plus célèbres furent effectuées en électricité. Parmi ses travaux en chimie organique, citons : la découverte du benzène dans le gaz de ville, celle du butylène, la préparation des acides α- et β-naphtalènesulfoniques.

de $KMnO_4$. Ses réactions de substitution sont caractéristiques. Sur ce point il diffère des composés non saturés: il se prête plus facilement aux réactions de substitution qu'à celles d'addition.

En présence de catalyseurs ($FeCl_3$, $AlCl_3$), le chlore et le brome ne se fixent pas sur le benzène, mais ils déplacent l'hydrogène de sa molécule:

$$C_6H_6+Br_2 \xrightarrow{AlBr_3} HBr+C_6H_5Br \xrightarrow{+Br_2} HBr+C_6H_4Br_2$$

Cette réaction fut découverte en 1877 par G. Gustavson *

L'acide sulfurique concentré ne provoque pas la polymérisation du benzène mais la formation de l'acide benzènesulfonique:

$$C_6H_6+H_2SO_4 \rightarrow H_2O+C_6H_5SO_3H$$

Le mélange sulfonitrique (HNO_3 concentré + H_2SO_4) provoque sa nitration:

$$C_6H_6+HNO_3 \rightarrow H_2O+C_6H_5NO_2$$

Nous mentionnerons plus loin une série de réactions de substitution dans lesquelles le benzène et ses dérivés se comportent comme des composés saturés. En même temps, dans des conditions particulières, le benzène manifeste pleinement son caractère non saturé. On peut exposer différentes réactions d'addition.

Réactions d'addition du benzène. L'hydrogénation s'effectue sous l'action de l'hydrogène gazeux en présence de poudres de certains métaux (Ni, Pt, Pd). La molécule de benzène fixe alors 3 molécules d'hydrogène:

$$C_6H_6+3H_2 \xrightarrow[Pt]{100-150^\circ} C_6H_{12}$$

En activant une solution de chlore ou de brome dans le benzène par les rayons V. ou U.V. (lumière solaire directe, lampe à quartz), on provoque la fixation rapide de trois molécules d'halogène:

$$C_6H_6+3Cl_2 \xrightarrow[\text{lumière}]{} C_6H_6Cl_6$$

* *Gavriil Goustavson* (1842-1908), chimiste russe, élève de Mendéléev, étudia les réactions d'échange des sels métalliques anhydres, découvrit l'action catalytique des halogénures d'aluminium sur certaines réactions des composés aromatiques (appliquée ultérieurement par Friedel et Crafts, en France, à la célèbre réaction d'alcoylation des composés aromatiques), puis la réaction de synthèse des hydrocarbures cyclopropaniques basée sur l'élimination, par le zinc, des deux atomes de brome des dibromures:

$$CH_2(CH_2Br)_2 + Zn \rightarrow ZnBr_2 + \text{cyclo-}(CH_2)_3$$

Ainsi, les réactions d'addition démontrent la présence de trois doubles liaisons dans le benzène.

Réactions d'oxydation du benzène. Si on fait passer, à température élevée (400°), des vapeurs de benzène et de l'oxygène sur certains catalyseurs (oxyde de vanadium V_2O_5), le benzène s'oxyde en gaz carbonique et en anhydride maléique :

$$C_6H_6 + 4{,}5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + \begin{array}{l} HC-CO \\ \| \quad\;\; \rangle O \\ HC-CO \end{array}$$

La molécule de benzène fixe trois molécules d'ozone. Dans cette réaction, le benzène se comporte donc comme s'il possédait trois doubles liaisons.

Ainsi, le caractère aromatique se traduit par le fait que le benzène, bien qu'insaturé de par sa composition, se comporte en composé saturé dans toute une série de réactions chimiques ; il est caractérisé par sa stabilité chimique, et par son peu d'aptitude aux réactions d'addition. Dans des conditions particulières (catalyseurs, irradiation), il se comporte comme si sa molécule renfermait trois doubles liaisons.

L'origine de telles propriétés du benzène réside dans la structure chimique de sa molécule.

210. Structure du benzène. En remplaçant par du brome un hydrogène de la molécule de benzène, on n'obtient qu'un seul monobromobenzène C_6H_5Br. De même ne peut-on avoir qu'un unique monochlorobenzène. C'est une loi générale : *il n'existe pas d'isomères des dérivés monosubstitués du benzène.* Tous les hydrogènes du benzène sont donc équivalents et on ne peut distinguer lequel a subi la substitution.

D'autre part, les produits des substitutions portant sur deux hydrogènes de la molécule de benzène (dérivés disubstitués du benzène) sont connus sous la forme de trois isomères (ortho, méta, para, désignés respectivement par *o*, *m*, *p*). Ainsi existe-t-il trois dibromobenzènes $C_6H_4Br_2$: l'*o*-dibromobenzène (Fus. +6,7°), le *m*-dibromobenzène (Fus. —7°) et le *p*-dibromobenzène (Fus. +87°).

La formule développée du benzène doit donc expliquer :

1) pourquoi la molécule de benzène ne peut-elle fixer que six atomes d'halogène ou d'hydrogène ;

2) pourquoi n'existe-t-il pas d'isomères monosubstitués du benzène ;

3) pourquoi les dérivés disusbstitués du benzène sont-ils connus sous la forme de trois isomères.

On représente généralement la structure du benzène par la formule proposée en 1865 par Kekule *:

```
      CH
     / \\
   HC    CH
   ||    |
   HC    CH
     \  //
      CH
```

Selon cette formule, la molécule de benzène renferme six carbones constituant une chaîne carbonée fermée, appelée *cycle* (*noyau*) *benzénique*.

La molécule de benzène peut donc fixer six hydrogènes ou halogènes. En même temps, cette formule montre que la molécule de benzène possède trois doubles liaisons entre atomes de carbone.

La formation de glyoxal lors de la décomposition de l'ozonide par l'eau confirme cette formule:

```
   O
  / \
 O   CH
 |  O   CH
HC       O
 |    O  |       ——→    3   HC=O
HC       O                   |
 |  O   CH                  HC=O
 O   CH
  \ /                        glyoxal
   O
```

La formule de Kekule permet encore d'expliquer de nombreux résultats expérimentaux; certains faits restent cependant difficiles à interpréter. Ainsi, d'après la formule de Kekule, il devrait exister deux séries de dérivés disubstitués isomères du benzène, par exemple:

```
      C—Br                   CH
     / \\                   / \\
   HC    C—Br             HC    C—Br
   ||    |        et      ||    |
   HC    CH               HC    C—Br
     \  //                  \  //
      CH                     CH
```

Dans la première formule, les deux atomes de brome sont portés par des atomes de carbone joints par une double liaison, dans la seconde par des atomes joints par une liaison simple. Comme on n'a

---

* *Friedrich Kekule* (1829-1896), grand théoricien allemand, introduisit les notions de divalence pour l'oxygène et le soufre et de tétravalence du carbone. En 1865 il proposa la formule cyclique actuelle du benzène (hexagone régulier; simples et doubles liaisons alternées). Il prépara en outre les acides thioacétique et glycolique, le triphénylméthane et l'anthraquinone.

jamais observé d'isomérie de ce type chez les dérivés du benzène, Kekule émit l'hypothèse que, dans la molécule de benzène, les liaisons simples et doubles n'étaient pas fixes, mais pouvant se déplacer (osciller) :

```
       C—Br                 C—Br
      /  \\                //  \
    HC    C—Br           HC     C—Br
    ||    |       ⇄       |     ||
    HC    CH             HC     CH
      \  //                \\  /
       CH                   CH
```

Cette hypothèse fut nommée *hypothèse des oscillations*.

Etant donné la simplicité de la formule de Kekule et son intérêt pratique, les chimistes continuent actuellement à l'utiliser, bien

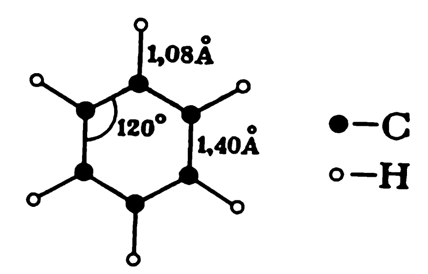


Fig. 58. Structure de la molécule de benzène

que ni l'alternance des liaisons simples et doubles dans le cycle benzénique ni l'hypothèse des oscillations ne soient confirmées.

Notions modernes sur la structure du benzène. On a établi, à l'aide de méthodes physiques modernes, que la molécule du benzène a la structure suivante (fig. 58).

1. Les carbones forment un hexagone régulier plan de 1,40 Å de côté. La longueur de la liaison C—C dans le benzène est donc inférieure à celle de la liaison simple C—C (1,54 Å), et supérieure à celle de la double liaison type C=C (1,34 Å).

2. Les six carbones et les six hydrogènes sont dans un même plan.

En étudiant la structure électronique des composés non saturés (p. 226), on a vu que la double liaison se compose de liaisons σ et π. Les nuages électroniques des liaisons π sont beaucoup plus mobiles que les nuages des liaisons σ. Les composés à deux (ou plus) doubles liaisons conjuguées possèdent ces nuages caractéristiques des liaisons π sur quatre (ou plus de quatre) carbones consécutifs et ont des pro-

priétés physiques et chimiques particulières (p. 229). Le benzène, de par sa structure, est fortement conjugué. Dans le butadiène, les atomes extrêmes sont les plus réactifs : on peut en dire autant de l'hexatriène-1,3,5:

C=C—C=C   C=C—C=C—C=C

Le benzène peut être considéré comme la version cyclique de l'hexatriène, il ne possède donc pas d'atomes extrêmes particulièrement réactifs :

C=C—C=C—C=C ou (cycle C—C, C=C)

Le benzène possède six atomes absolument identiques, liés entre eux par des liaisons σ et π. Grâce à cette symétrie totale, les liaisons sont absolument équivalentes, on ne peut donc préciser si tel couple d'atomes C — C est lié par une liaison simple (σ), ou par une liaison double (σ + π).

Chaque carbone du benzène possède trois liaisons σ, deux orientées vers les carbones voisins, et la troisième vers l'hydrogène. En outre, chaque carbone possède une liaison π dont le nuage est situé perpendiculairement au plan du cycle. Les nuages électroniques des liaisons π sont très mobiles. Cette structure du benzène est à l'origine de ses propriétés aromatiques particulières (p. 394).

Pour simplifier, on représente souvent la formule du benzène par un hexagone dont chaque sommet est supposé être un groupe CH :



211. Dérivés di- et trisubstitués du benzène. Isomérie. Dans la molécule de benzène tous les hydrogènes sont équivalents. C'est pourquoi le remplacement de n'importe quel d'entre eux, par un atome de brome par exemple, donne un seul et même bromobenzène :

— Br

Si on introduit un second atome de brome dans le bromobenzène obtenu, il peut se former trois corps différents:

ortho-dibromobenzène *méta*-dibromobenzène *para*-dibromobenzène

Comme le montrent ces formules, l'isomérie des composés obtenus s'explique par les positions différentes des atomes de brome l'un par rapport à l'autre.

Si les deux hydrogènes du benzène substitués sont portés par deux carbones voisins, les composés obtenus sont des *ortho-isomères*.

Si ces hydrogènes sont sur deux carbones séparés l'un de l'autre par un troisième, on obtient des *méta-isomères* et s'ils sont diamétralement opposés dans le cycle benzénique, il s'agit de *para-isomères*.

Pour indiquer l'emplacement des substituants, on numérote les carbones du cycle benzénique, en partant de l'un des atomes sur lesquels a porté la substitution:

$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Br\ (1)}{\diagdown Br\ (2)}$ $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Br\ (1)}{\diagdown Br\ (3)}$ $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Br\ (1)}{\diagdown Br\ (4)}$

1,2-dibromobenzène 1,3-dibromobenzène 1,4-dibromobenzène

Lorsque trois hydrogènes de la molécule de benzène sont remplacés par des atomes ou des groupes *identiques*, il peut se former les isomères suivants:

1,3,5-tribromobenzène 1,2,4-tribromobenzène 1,2,3-tribromobenzène

Pour les dérivés tétrasubstitués du benzène (à substituants identiques), trois isomères sont également possibles, alors qu'il n'en existe pas pour les dérivés penta- et hexasubstitués.

En remplaçant successivement un à six hydrogènes du benzène par du chlore, on peut donc obtenir douze benzènes chlorosubsti-

tués. Ceux-ci furent préparés en 1875-1880 par F. Beilstein et A. Kourbatov.

212. Structure et propriétés des homologues du benzène. En substituant différents alcoyles aux hydrogènes du benzène, on peut former une série des homologues du benzène, par exemple :

toluène	o-xylène	p-xylène	m-xylène	éthylbenzène	p-méthylisopropylbenzène ou cymène
C_6H_5—CH_3	$C_6H_4(CH_3)_2$ (1,2)	CH_3—C_6H_4—CH_3 (1,4)	$C_6H_4(CH_3)_2$ (1,3)	C_6H_5—C_2H_5	CH_3—C_6H_4—$CH(CH_3)_2$

Les hydrocarbures benzéniques sont des liquides incolores non solubles dans l'eau et plus légers qu'elle ; ils sont fortement réfringents ; ils ont une odeur caractéristiques (*Tableau 17*).

Tableau 17

Propriétées physiques des homologues du benzène

Nom	Formule	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C
Benzène	C_6H_6	+5,5	80,1
Toluène	$C_6H_5CH_3$	−95,1	110,6
o-Xylène	$C_6H_4(CH_3)_2$	−25,2	114,4
m-Xylène	$C_6H_4(CH_3)_2$	−47,9	139
n-Xylène	$C_6H_4(CH_3)_2$	+13,2	138,4
Ethylbenzène	$C_6H_5C_2H_5$	−95,0	137
Cymène	$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	−67,2	177

Les hydrocarbures benzéniques ont des densités relatives et des indices de réfraction supérieurs à ceux des hydrocarbures saturés. Ainsi, par exemple :

$$C_6H_6 \quad d_4^{20} = 0{,}879 \quad n_D^{20} = 1{,}5017$$

$$C_6H_{14} \quad d_4^{20} = 0{,}681 \quad n_D^{20} = 1{,}3754$$

Les radicaux provenant des hydrocarbures benzéniques par élimination d'un hydrogène (directement lié au cycle benzénique) sont appelés radicaux aromatiques ou *aryles*. Le résidu du benzène C_6H_5 est nommé *phényle*, celui du toluène $CH_3C_6H_4$ *tolyle*, celui du xylène $(CH_3)_2C_6H_3$ *xylyle*. Le radical divalent C_6H_4 est le *phénylène*.

L'examen des formules développées des hydrocarbures benzéniques permet de distinguer, d'une part, le noyau (cycle) benzénique, et d'autre part, le radical hydrocarbure de la série grasse qui lui est lié et qui constitue une chaîne latérale. Ainsi, dans le toluène, cette chaîne est un méthyle, dans l'éthylbenzène un éthyle ; le cymène possède deux chaînes latérales : méthyle et isopropyle. Ces hydrocarbures sont dits *arylaliphatiques* (ou paraffino-aromatiques) *.

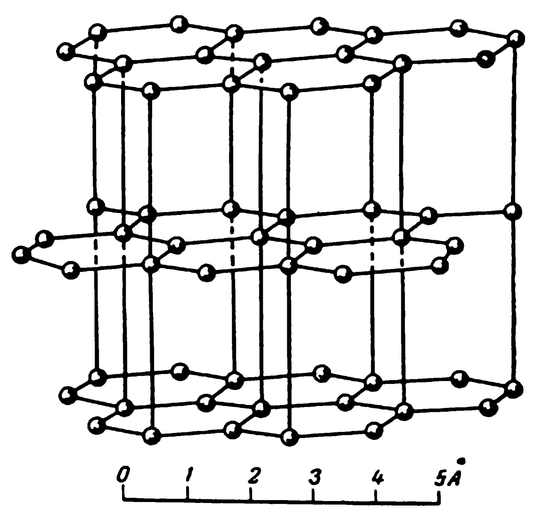


Fig. 59. Réseau cristallin du graphite.

Dans les composés arylaliphatiques, le noyau benzénique conserve les particularités propres au benzène. Ainsi, il se distingue par une grande stabilité vis-à-vis des oxydants. L'action des oxydants forts (du permanganate de potassium par exemple) sur les hydrocarbures arylaliphatiques oxyde la chaîne latérale, le carbone le plus proche du noyau restant lié à ce dernier ; il se forme donc un carboxyle :

$$C_6H_5-CH_2-CH_3+3O_2 \rightarrow C_6H_5-COOH+CO_2+2H_2O$$

éthylbenzène — acide benzoïque

Signalons que dans un cristal de diamant, comme dans les composés de la série grasse, les liaisons de valence des carbones sont

* Ne pas confondre avec les composés alicycliques ou aliphatiques cycliques tels que le cyclopropane

$$\underset{CH_2-CH_2}{\overset{CH_2}{\diagup\quad\diagdown}}$$ (*N.d.T.*).

dirigées vers les sommets d'un tétraèdre (p. 148), tandis que dans le graphite (fig. 59), les carbones sont situés dans des plans parallèles à l'intérieur desquels ils sont placés aux sommets d'hexagones réguliers.

213. Procédés de préparation des homologues du benzène. 1. *Synthèse de Fittig* par action du sodium sur un mélange de bromobenzène et d'halogénure d'alcoyle saturé:

$$\langle\bigcirc\rangle-\boxed{Br+2Na+Br}-C_2H_5 \longrightarrow \langle\bigcirc\rangle-C_2H_5+2NaBr$$

bromure d'éthyle — éthylbenzène

Pour préparer l'éthylbenzène, on place dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux (fig. 60), 27 g de sodium découpé en fines lamelles, puis on verse en pluie 200 ml d'éther sec. Plusieurs heures après la déshydratation complète de l'éther par le sodium, on ajoute, par le réfrigérant, 60 g de bromure d'éthyle et 60 g de bromobenzène, puis on laisse le mélange reposer 24 heures. S'il bout, on refroidit le ballon à l'eau. Le lendemain, on distille d'abord l'éther puis l'éthylbenzène obtenu. La préparation de certains hydrocarbures par cette réaction exige un chauffage du mélange au bain-marie ou au bain d'huile.

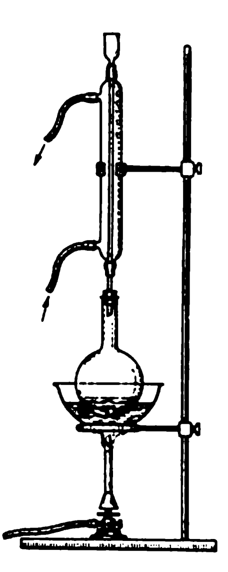
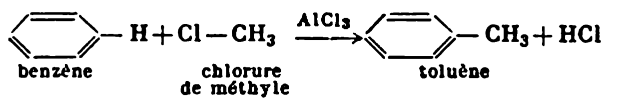


Fig. 60. Appareil de laboratoire pour la préparation des homologues du benzène

Comme le montre l'équation, la synthèse de Fittig est tout à fait analogue à celle des hydrocarbures saturés de Wurtz (p. 50). Grâce à elle, on a élucidé la structure d'une série de composés aromatiques: toluène, éthylbenzène, xylène, etc.

2. *Synthèse de Friedel-Crafts.* Lorsqu'on chauffe un mélange de benzène et de chlorure d'alcoyle saturé en présence de chlorure d'aluminium anhydre (comme catalyseur), un hydrogène du benzène est remplacé par le radical hydrocarbure, avec dégagement du chlorure d'hydrogène:



Cette réaction fut découverte en 1877 par le chimiste français C. Friedel et son collaborateur américain J. Crafts. Ils utilisèrent les travaux de G. Goustavson.

3. *Réduction de cétones aromatiques* (p. 438).

4. *Polymérisation des composés non saturés de la série grasse.* Le benzène même et certains hydrocarbures benzéniques peuvent

être obtenus à partir de composés aliphatiques. Ainsi, l'acétylène, chauffé à 550-600°, se transforme en benzène comme le découvrit Berthelot en 1866.

```
       CH                CH
         \\             /  \\
HC        CH         HC     CH
|||              →    ||     |
HC        CH         HC     CH
         //             \  //
       CH                CH
```

La réaction consiste en la rupture d'une liaison du groupe $C \equiv C$ de chaque molécule d'acétylène dont les valences ainsi libérées sont saturées par les valences libres des deux autres. Ainsi trois molécules d'acétylène s'unissent pour former une molécule de benzène.

N. Zélinski et B. Kazanski montrèrent qu'il était très facile de réaliser cette réaction en faisant passer de l'acétylène sur du charbon activé à 600-650°.

5. *Synthèses réalisées à partir de sels d'acides aromatiques.* Les sels d'acides aromatiques chauffés en présence de soude caustique se décomposent en formant des hydrocarbures:

$$C_6H_5-COONa + NaOH \longrightarrow C_6H_6 + Na_2CO_3$$

Ce procédé est analogue au procédé de préparation des hydrocarbures aliphatiques.

214. Préparation industrielle des composés aromatiques. Jusqu'en 1950, le benzène et les autres hydrocarbures aromatiques sont obtenus surtout par distillation sèche de la houille dans les cokeries et usines à gaz. Par suite du développement rapide des industries chimique et pétrolière, les hydrocarbures aromatiques se préparent également de plus en plus à partir des produits du traitement du pétrole.

La distillation sèche de la houille s'effectue dans les cokeries. Elle a pour but la production du coke métallurgique, mais donne également du gaz de cokerie, de l'eau ammoniacale et du goudron de houille. Ce dernier, représentant 3-6% de la masse de la houille, contient un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques divers.

La teneur en benzène du goudron de houille ne dépasse pas 0,05 à 0,1%. La majeure partie du benzène est extraite du gaz de cokerie par absorption, par les fractions à point d'ébullition élevé, du goudron de houille (huile lourde). Le gaz de cokerie brut contient 25 à 35 g/m³ d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques dont la composition approximative est 70-80% de benzène, 16-20% de toluène, 5% de xylène et 2% de composés divers. Le gaz de cokerie résultant de la pyrogénation passe par une série de réfrigérateurs où il perd son goudron de houille, puis à travers des scrubbers alimentés en

eau dans lesquels se produit l'absorption de l'ammoniac. Débarrassé du goudron de houille et de l'ammoniac, le gaz est acheminé vers des absorbeurs où s'effectue l'extraction des hydrocarbures aromatiques. Après avoir été séparés de l'huile par distillation, les hydrocarbures aromatiques absorbés sont purifiés à l'aide d'acide sulfurique ou par hydrogénation sous pression (pour en éliminer les composés sulfureux et non saturés). La séparation des divers hydrocarbures du benzène brut obtenu se fait par distillation.

La distillation fractionnée du goudron de houille fournit les produits suivants:

1) une *huile légère*, qui bout à une température inférieure à 170° et dont on tire du benzène et ses homologues. Cette fraction ne dépasse pas 3% de la masse du goudron;

2) une *huile moyenne*, qui bout entre 170 et 230° et renferme du phénol, de la naphtalène et des bases pyridiques;

3) une *huile lourde*, qui bout entre 230 et 270° et contient des crésols, des xylènes, de la quinoléine, des hydrocarbures polycycliques, ainsi qu'une certaine quantité de phénol, de naphtalène et d'anthracène;

4) une *huile anthracénique*, qui bout entre 270 et 340° et dont on tire de l'anthracène, du phénanthrène, du carbazol et des hydrocarbures polycycliques. Pour abaisser sa température d'ébullition on la distille souvent à vide.

Après distillation du goudron de houille reste le *brai*, une masse dense utilisée pour la préparation de vernis, le revêtement des routes et l'imprégnation du bois (des traverses par exemple).

La séparation des divers composés des fractions obtenues à partir du goudron de houille se fait au moyen de méthodes combinant la rectification et la cristallisation. La quantité globale d'hydrocarbures aromatiques obtenue par pyrogénation représente environ 1% de la houille traitée.

Les hydrocarbures aromatiques provenant des cokeries ne suffisent plus à couvrir les besoins toujours croissants de l'industrie des matières synthétiques. Le traitement des hydrocarbures du pétrole permet d'utiliser des procédés industriels de préparation des composés nécessaires plus rationnels que dans le cas de la distillation sèche de la houille.

Les hydrocarbures aromatiques peuvent être obtenus à partir du pétrole ou de ses fractions par pyrolyse, c'est-à-dire par décomposition sous l'action d'une chaleur élevée (700° et davantage). Ce craquage thermique fut utilisé dès 1878 par l'ingénieur russe A. Letni, qui construisit à Bakou une usine pour le traitement des résidus de pétrole lourds afin d'en extraire de l'essence, du kérosène et des hydrocarbures aromatiques. Industriellement le craquage thermique des produits pétroliers se pratique maintenant sur une vaste

échelle pour l'obtention de l'éthylène et du propylène, les sous-produits liquides qui se forment alors pouvant servir de sources complémentaires d'hydrocarbures aromatiques. Il se forme une certaine quantité de benzène et de ses homologues lors du craquage catalytique.

Le principal procédé de préparation des hydrocarbures aromatiques à partir de produits pétroliers est celui du traitement catalytique mis au point par N. Zélinski, B. Kazanski et d'autres savants soviétiques.

Le catalyseur utilisé et les conditions du traitement varient suivant le pétrole brut utilisé au départ et les produits qu'on désire obtenir. Le catalyseur le plus fréquemment employé est le platine déposé sur de l'oxyde d'aluminium, d'où le nom de *plateforming* donné au procédé qui se déroule généralement vers 500° sous une pression de quelque 20-30 atm.

Les naphtènes et les paraffines contenus dans le pétrole brut de départ subissent des transformations chimiques complexes conduisant à la formation d'hydrocarbures aromatiques.

Les naphtènes sont soit déshydrogénés:

$$C_6H_{12} \text{ (cyclohexane: } CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2) \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$$

soit déshydrogénés avec une extension cyclique:

$$\text{méthylcyclopentane } (CH_2, H_2C, C(CH_3)H, H_2C-CH_2) \rightarrow \text{cyclohexane} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$$

Les paraffines subissent à la fois une déshydrogénation et une cyclisation (fermeture du cycle):

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow C_6H_5-CH_3 + 4H_2$$

Les produits de réaction contiennent généralement jusqu'à 50% d'hydrocarbures aromatiques qui sont extraits des paraffines et d'autres hydrocarbures à l'aide de solvants, puis rectifiés.

Industriellement, le procédé d'aromatisation catalytique des hydrocarbures, qui fut d'abord utilisé pour améliorer la qualité des essences, s'est très largement répandu. On peut se faire une idée de son importance pour l'enrichissement des carburants d'après

l'exemple suivant : l'indice d'octane du toluène est 120, c'est-à-dire près de trois fois celui du 2-méthylhexane (43), qui contient le même nombre d'hydrogènes dans sa molécule.

Actuellement, le procédé d'aromatisation catalytique est également utilisé pour la préparation du benzène et d'autres hydrocarbures aromatiques.

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES HYDROCARBURES BENZÉNIQUES

215. Préparation des halogénures benzéniques. Les dérivés chlorés et bromés des hydrocarbures benzéniques sont généralement préparés par action directe du chlore ou du brome sur les hydrocarbures. Le benzène réagit facilement avec le chlore ou le brome en présence de catalyseurs. En choisissant les conditions de la réaction et les catalyseurs, on peut remplacer successivement par un halogène chacun des hydrogènes liés au cycle benzénique.

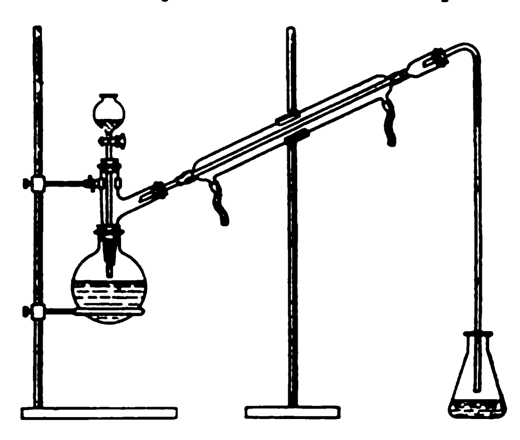


Fig. 61. Appareil de laboratoire pour la préparation du bromobenzène

La figure 61 est le schéma d'un appareil de laboratoire destiné à la préparation du bromobenzène. On place dans un ballon un peu de limaille de fer grossière, on verse le benzène et on ajoute progressivement le brome en agitant. Lorsque le bromure d'hydrogène commence à se dégager, on augmente la quantité de brome ajoutée. L'introduction du brome doit s'effectuer à un rythme tel que la réaction ne soit pas trop violente. Le catalyseur est le bromure de fer $FeBr_3$ formé.

L'introduction directe de l'iode dans les composés aromatiques est très difficile, car l'iodure d'hydrogène formé lors de la

réaction réduit l'iodobenzène en régénérant le corps initial :

$$C_6H_6 + I_2 \rightleftarrows HI + C_6H_5I$$

Pour préparer l'iodobenzène par voie directe, il faut chauffer dans un tube scellé un mélange de benzène, d'iode et d'acide iodique : l'acide iodique oxyde alors l'iodure d'hydrogène en iode libre.

Les homologues du benzène se chlorent et se broment plus facilement que le benzène. L'halogène peut entrer dans la chaîne latérale ou remplacer un hydrogène du cycle benzénique. Ainsi, en introduisant du chlore dans la chaîne latérale du toluène, on obtient le *chlorure de benzyle* $C_6H_5CH_2Cl$, dont le nom est dérivé du radical benzyle $C_6H_5CH_2$—.

Si le chlore remplace un hydrogène lié au noyau, on obtient le *chlorotoluène* (mélange d'isomères *ortho* et *para*).

CH_3 toluène → CH_2Cl chlorure de benzyle

CH_3 toluène → CH_3, Cl o-chlorotoluène

CH_3 toluène → CH_3, Cl p-chlorotoluène

Comme le souligna F. Beilstein en 1886, la chloration du toluène à basse température et en présence de catalyseurs (I_2) donne des dérivés chlorosubstitués dans le noyau ; à température élevée, le chlore s'oriente vers la chaîne latérale.

Par action d'un halogène sur un hydrocarbure à la lumière solaire directe, l'halogène remplace exclusivement les hydrogènes de la chaîne latérale.

On peut déterminer la position de l'halogène en oxydant le corps étudié. Ainsi, le chlorure de benzyle donne par oxydation l'acide benzoïque, et le chlorotoluène l'acide chlorobenzoïque :

$$—CH_2Cl \xrightarrow{+O_2} —COOH$$

chlorure de benzyle → acide benzoïque

$$C_6H_4(Cl)-CH_3 \xrightarrow{+O_2} C_6H_4(Cl)-COOH$$

o-chlorotoluène — acide o-chlorobenzoïque

216. Propriétés des dérivés halogénés. Les dérivés halogénés des hydrocarbures benzéniques sont des liquides ou des solides (*Tableau 18*).

Tableau 18

Propriétés physiques de quelques halogénures aromatiques

Nom	Formule	Fus. °C	Eb. °C
Chlorobenzène	C_6H_5Cl	−45	132
Bromobenzène	C_6H_5Br	−30,6	156,2
Iodobenzène	C_6H_5I	−31,4	188,7
Chlorure de benzyle	$C_6H_5CH_2Cl$	−39	179
Bromure de benzyle	$C_6H_5CH_2Br$	−3,9	198
Chlorure de benzylidène . . .	$C_6H_5CHCl_2$	−17,4	205,3
Trichlorure de benzène	$C_6H_5CCl_3$	−4,8	220
o-Chlorotoluène	$C_6H_4(CH_3)Cl$	−36,5	159,2
Hexachlorobenzène	C_6Cl_6	+229	322

Les corps halogènes dans la chaîne latérale ont une odeur piquante, irritante. Certains d'entre eux, le *bromure de benzyle* $C_6H_5CH_2Br$ par exemple, furent utilisés pendant la première guerre mondiale comme lacrymogènes.

L'halogène situé sur le carbone α de la chaîne latérale est doué d'une grande mobilité et s'échange facilement avec l'hydroxyle, le cyanogène, etc., se comporte donc comme dans les dérivés halogénés de la série grasse. Ainsi, l'action de la soude caustique sur le chlorure de benzyle donne l'alcool benzylique:

$$C_6H_5-CH_2-Cl+Na-OH \rightarrow C_6H_5-CH_2-OH+NaCl$$

chlorure de benzyle — alcool benzylique

Les composés halogénés des hydrocarbures benzéniques ont une odeur légère agréable. L'halogène, très solidement lié au noyau, y est peu mobile et ne s'échange que dans des conditions particulières. Ainsi, dans le cas du chlorobenzène, le chlore n'est remplacé par l'hydroxyle que si le chlorobenzène est chauffé avec une solu-

tion alcaline à 300-350°, en présence de cuivre généralement. Les corps renfermant un halogène directement lié au cycle, sont ainsi semblables aux dérivés halogénés des hydrocarbures non saturés dont l'halogène porté par un carbone à double liaison est également peu mobile.

217. Quelques halogénures aromatiques. Le *chlorobenzène* est un liquide qui bout à 132°; on l'utilise en grandes quantités en tant que produit intermédiaire de la synthèse de nombreux corps organiques, notamment du phénol et du dinitrochlorobenzène, semi-produit servant à la préparation d'un colorant, le noir de soufre.

Le DDT, ou *p,p'*-dichlorodiphényltrichlorométhylméthane, est employé massivement contre les insectes nuisibles (comme insecticide).

On prépare le DDT par condensation du chlorobenzène avec le chloral en présence d'acide sulfurique concentré ou fumant (oléum) :

$$Cl-C_6H_4-H + O{=}CH-CCl_3 + H-C_6H_4-Cl \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$\longrightarrow Cl-C_6H_4-CH(CCl_3)-C_6H_4-Cl + H_2O$$

Il se présente sous forme de cristaux blancs. Un autre insecticide très puissant est l'hexachlorocyclohexane $C_6H_6Cl_6$ (« hexachlorane » ou « 666 »), que l'on obtient par addition du chlore au benzène à la lumière solaire ou sous un rayonnement de lampes à mercure :

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$

DÉRIVÉS NITRÉS ET ACIDES SULFONIQUES

218. Nitration. Une propriété caractéristique des composés aromatiques est leur aptitude à former facilement des dérivés nitrés en présence d'acide nitrique.

Alors que les hydrocarbures saturés ne subissent que difficilement la nitration, les hydrocarbures aromatiques réagissent facilement avec l'acide nitrique concentré ou, plus fréquemment, avec le mélange des acides nitrique et sulfurique concentrés (mélange sulfonitrique). L'acide sulfurique fixe l'eau formée au cours de la réaction.

La réaction entre le benzène et l'acide nitrique se traduit par l'équation :

$$C_6H_5-\boxed{H + HO}-NO_2 \rightarrow C_6H_5-NO_2 + H_2O$$

nitrobenzène

qui montre que le noyau benzénique cède l'hydrogène, et l'acide nitrique le groupe hydroxyle.

Il en résulte la formation de nitrobenzène dans lequel un carbone du noyau benzénique est lié à l'azote. Cette réaction fut découverte en 1834 par Mitscherlich.

On nitre de la même façon d'autres composés aromatiques : hydrocarbures, phénols, acides, etc.

Dans certaines conditions, on peut introduire non pas un, mais deux ou trois groupes nitrés dans le noyau benzénique.

La réaction se déroule par étapes : on obtient d'abord le mononitrobenzène puis, à partir de celui-ci, le dinitrobenzène :

$$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_4(NO_2)_2$$

benzène nitrobenzène *m*-dinitrobenzène

219. Effet d'orientation des substituants. La nitration du toluène donne les *o*- et *p*-nitrotoluènes :

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{+HNO_3} \begin{cases} o\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 \\ p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 \end{cases}$$

toluène *o*-nitrotoluène *p*-nitrotoluène

Quant au nitrobenzène, sa nitration donne presque exclusivement du *m*-dinitrobenzène, et sa bromation du *m*-bromonitroben-

zène :

nitrobenzène $\xrightarrow{+HNO_3}$ *m*-dinitrobenzène nitrobenzène $\xrightarrow{+Br_2}$ *m*-bromonitrobenzène

Ces exemples montrent que, selon la nature du premier substituant, le second prend des positions différentes par rapport à celui-ci : les groupes présents dans le noyau orientent le second substituant.

Il existe deux types de substituants. *Les substituants du premier type orientent le second groupe vers les positions ortho et para*, donnant généralement deux isomères. Il ne se forme alors pas ou très peu d'isomère *méta*. Les *substituants du second type orientent le second groupe, dans sa quasi-totalité, vers la position méta.*

Les substituants (ou orienteurs) du premier type sont les groupes suivants, dans l'ordre décroissant de pouvoir orienteur : —OH, $—NH_2$, Cl, Br, I, $—CH_3$, et d'autres alcoylès.

Les groupes suivants sont des substituants du second type :

$$—NO_2 \qquad —SO_3H \qquad —C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow H}\end{matrix} \qquad —C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow OH}\end{matrix} \qquad —C\equiv N$$

De nombreux substituants du second type possèdent des doubles ou triples liaisons.

La formation, en quantités variables, des isomères *ortho*, *méta* et *para* s'explique par le fait que trois réactions concurrentes, les substitutions *ortho*, *méta* et *para*, evoluent simultanément à des vitesses différentes.

Les règles de la substitution dans le noyau benzénique ont une très grande importance car leur connaissance permet de prévoir l'évolution des réactions et de choisir la synthèse convenant à tel ou tel corps. Comme exemple d'application de l'effet d'orientation des substituants, on peut citer la formation des différents isomères du nitrochlorobenzène. Pour préparer les dérivés nitrés du chlorobenzène, on peut chlorer le benzène, puis nitrer le chlorobenzène obtenu, ou bien chlorer le nitrobenzène. Le chlore est un substituant du premier type, la nitration du chlorobenzène donne donc les *o*- et *p*-nitrochlorobenzènes. Le groupe nitré, par contre, est un substituant du second type, la chloration du nitrobenzène fornit donc du *m*-nitrochlorobenzène. Ainsi en modifiant l'ordre de réalisation des

réactions, on peut obtenir les trois isomères du nitrochlorobenzène :

Les groupes substituants non seulement orientent le second substituant, mais influent également sur la mobilité des hydrogènes liés au cycle benzénique. Les substituants du second type réduisent la mobilité de ces atomes, par contre les substituants du premier type l'accroissent. Ainsi, les homologues de benzène (par exemple, toluène et xylène) se nitrent plus facilement que le benzène lui-même.

Règles de l'orientation vues sous l'angle de la théorie électronique. Comme on l'a vu plus haut (p. 399), les nuages électroniques des liaisons π sont doués d'une grande mobilité; la densité électronique n'est donc identique sur tous les atomes que chez le benzène non substitué C_6H_6. Lors de l'introduction de substituants (Cl, OH, NO_2 par exemple), il se produit une redistribution importante de la densité électronique selon le type des substituants.

Soit A l'atome directement lié au noyau benzénique; B_n les autres atomes du groupe substituant *.

Les substituants du premier type $\overset{-}{A}\ \overset{+}{B}_n$ (—OH, $—NH_2$, —Cl, —Br, —I, $—CH_3$) sont caractérisés par le fait que l'atome A lié au noyau benzénique est plus électronégatif que l'atome (ou groupe d'atomes) B_n.

Les couples d'électrons libres (non appariés) de ces atomes A augmentent la densité électronique du noyau benzénique, principalement dans les positions *ortho* et *para*. Les flèches courbes indiquent la direction du déplacement électronique et aboutissent aux atomes

* Dans le cas de substituant monoatomique, $B_n = 0$.

de carbone du noyau benzénique qui ont acquis une densité électronique élevée (fig. 62).

Les substituants du second type $\overset{(+)}{A}\overset{(-)}{B_n}$ ($-CO_2H$, $-SO_3H$, $-NO_2$) sont caractérisés par le fait que leur atome A lié au noyau benzénique est plus électropositif que l'atome (ou groupe d'atomes) B_n. Les substituants du second type, attirant les nuages électroniques, abaissent la densité électronique dans le noyau du benzène, et plus particulièrement dans les positions *ortho* et *para* (fig. 63).

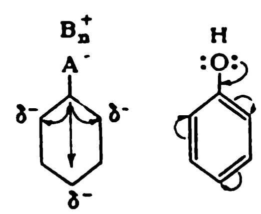


Fig. 62. Schéma de la répartition des densités électroniques dans la molécule de benzène en présence de substituants du premier type

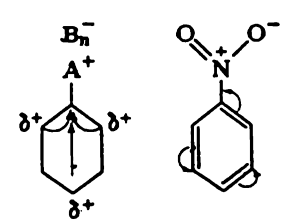


Fig. 63. Schéma de la répartition des densités électroniques dans la molécule de benzène en présence de substituants du second type

La densité électronique est donc relativement plus forte chez les atomes en *méta* que chez les atomes en *ortho* et *para*. Les plus importantes réactions de substitution de la série aromatique (halogénation, nitration, sulfonation, réaction de Friedel-Crafts, etc.) se rattachent à ce qu'on appelle les réactions de substitution électrophile, c'est-à-dire que les groupes * introduits [$\overset{+}{Cl} + (\overset{-}{Cl})$; $\overset{+}{N}O_2\,(\overset{-}{O}H)$; $\overset{+}{S}O_3H(OH)$; $CH_3\overset{+}{C}O(\overset{-}{Cl})$] présentent un caractère électropositif et s'orientent tout d'abord vers les atomes qui ont une densité électronique élevée. Dans le noyau benzénique, la présence de substituants du premier type crée une densité électronique élevée en *ortho* et *para* (fig. 62), celle de substituants du second type (fig. 63) en *méta*. D'où il découle les règles d'orientation suivantes pour les substituants électrophiles:

1. *L'emplacement des substituants introduits est déterminé par la nature de l'orienteur* (atome ou groupe déjà liés au noyau) *et ne dépend pas de la nature du groupe introduit* (étant électrophiles ils portent tous une charge positive).

2. *Les orienteurs d'un premier groupe, accroissant la densité électronique du noyau benzénique, exaltent sa réactivité et dirigent les subs-*

* La partie de la molécule qui s'élimine lors de la réaction de substitution figure entre parenthèses.

tituants vers les positions ortho et para. En effet, le toluène, le phénol, l'aniline sont plus faciles à sulfoner, nitrer, halogéner que le benzène même. Par ces réactions, on obtient surtout des isomères *ortho* et *para.*

3. *Les orienteurs du second groupe, repoussant les nuages électroniques du benzène, réduisent la réactivité du noyau et favorisent l'introduction de groupes en position méta.* Les dérivés du benzène, tels le nitrobenzène, l'acide benzènesulfonique, l'acide benzoïque, sont plus stables aux agents chimiques que le benzène (et surtout le phénol, l'aniline, etc.) ; dans les réactions à substituants électrophiles, on obtient surtout des isomères *méta.* Il faut souligner que ces règles n'ont pas de valeur absolue. Dans la plupart des réactions, outre le (ou les) produit(s) de base de la réaction, obtenu(s) essentiellement (selon la règle), il se forme également d'autres isomères, mais en quantités moindres. Les principaux isomères peuvent donc être extraits du milieu réactionnel à l'étal pur.

Tableau 19

Effet d'orientation de quelques substituants *

Substituant présent en position I	Position du substituant introduit			
	Cl	Br	SO_3H	NO_2
OH	4, 2	4,2	2, 4 (3)	2, 4
NH_2	4, (2)	—	2, 4	4, (3), (2)
CH_3	4, 2	4,2	4, 2, (2)	2, 4, (3)
SO_3H	—	3	3, (4)	3, (2), (4)
NO_2	3	3	3, (2), (4)	3, (2), (4)
COOH	3, 2, (4)	3	3, (4)	3, 2, (4)

* Les chiffres entre parenthèses correspondent aux isomères qui ne se forment qu'en très petites quantités.

Les quantités relatives des isomères obtenus dépendent également en grande partie des conditions de la réaction (température, concentration des réactifs dans le mélange réactionnel, etc.).

220. Propriétés des dérivés nitrés. Les dérivés nitrés de la série aromatique sont, dans la plupart des cas, des corps cristallisés de couleur jaune. Quelques-unes de leurs constantes sont données au *Tableau 20.*

Citons les propriétés chimiques principales des dérivés nitrés:

1. Ils sont réductibles jusqu'aux amines primaires:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Tableau 20

Propriétés physiques des dérivés nitrés aromatiques

Nom	Formule	Fus. °C	Eb. °C
Nitrobenzène	$C_6H_5NO_2$	+5,7	210,9
m-Dinitrobenzène	$C_6H_4(NO_2)_2$	+89,6	302
o-Nitrotoluène	$CH_3C_6H_4NO_2$	−3,2	222,3
p-Nitrotoluène	$CH_3C_6H_4NO_2$	+51,6	238
m-Nitrotoluène	$CH_3C_6H_4NO_2$	+15,5	232,6
2,4-Dinitrotoluène	$CH_3C_6H_3(NO_2)_2$	+69,6	300
2,4,6-Trinitrotoluène . . .	$CH_3C_6H_2(NO_2)_3$	+80,1	—

2. Chez eux, l'hydrogène apte aux réactions de substitution est situé en *méta* du groupe nitré.

Ainsi, l'acide sulfurique fumant réagit sur le benzène en formant l'acide *m*-nitrobenzènesulfonique:

$$NO_2 \quad + SO_3 \longrightarrow \quad NO_2 \quad —SO_3H$$

Mais de telles réactions sont beaucoup plus difficiles avec les dérivés nitrés qu'avec les hydrocarbures: *le groupe nitré réduit la mobilité des hydrogènes du noyau benzénique.* Ainsi, on obtient du nitrobenzène $C_6H_5NO_2$ en agitant du benzène avec un mélange sulfonitrique. Pour obtenir le dinitrobenzène $C_6H_4(NO_2)_2$, il faut opérer à chaud et utiliser l'acide nitrique fumant. L'introduction d'un troisième groupe nitré dans la molécule de benzène est très difficile.

3. L'halogène lié à un carbone du noyau benzénique se distingue par sa faible mobilité, sa substitution est donc très difficile. Si, par contre, comme le remarquèrent pour la première fois A. Engelhardt et P. Latchinov (1870), on introduit un dérivé nitré en *ortho* ou en *para* de l'halogène, ce dernier acquiert une grande mobilité. Ainsi, dans l'*o*- et le *p*-nitrochlorobenzène, on peut substituer un hydroxyle au chlore par chauffage à 100° en présence d'une solution de soude caustique:

$$NO_2 \quad —Cl + Na—OH \longrightarrow \quad NO_2 \quad —OH + NaCl$$

o-chloro-nitrobenzène   o-nitrophénol

4. Le groupe nitré introduit dans une molécule de phénol en renforce les propriétés acides. Ainsi, la constante de dissociation de

l'acide *o*-nitrobenzoïque est mille fois supérieure à celle de l'acide benzoïque.

Ainsi, l'introduction du groupe nitré exerce une forte influence sur la réactivité d'un corps; elle modifie considérablement les propriétés des hydrogènes du noyau benzénique et celles de leurs substituants. Ceci est dû au fait que le groupe nitré, en tant que substituant du second type, repousse les électrons et abaisse la densité électronique du noyau benzénique.

221. Quelques dérivés nitrés. Le *nitrobenzène* $C_6H_5NO_2$ est un liquide jaunâtre; sa densité relative est 1,203 (à 20°); son odeur est semblable à celle de l'amande amère; il est toxique, surtout à l'état de vapeur. Le nitrobenzène est produit en grandes quantités et transformé surtout en aniline (p. 454).

La nitration s'effectue dans une grande chaudière, habituellement en fonte, appelée nitreur (fig. 64) qui contient un agitateur. Pour refroidir le mélange réactionnel, on utilise un réfrigérant interne ou un courant d'eau circulant entre les doubles parois du nitreur.

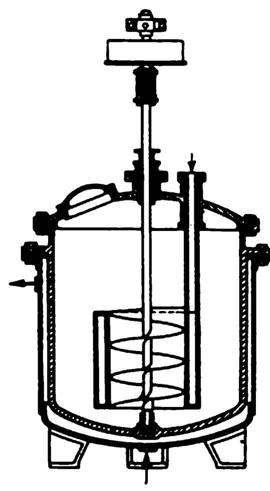


Fig. 64. Nitreur (coupe)

Le *trinitrotoluène* (trotyle, tolite ou T.N.T.) $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$ se prépare par nitration directe du toluène. Il se forme d'abord les *o*- et *n*-nitrotoluènes, puis des dinitrotoluènes et enfin le trinitrotoluène:

CH$_3$ → CH$_3$, NO$_2$ → CH$_3$, O$_2$N, NO$_2$ → CH$_3$, O$_2$N, NO$_2$, NO$_2$

CH$_3$ → CH$_3$, NO$_2$ → CH$_3$, NO$_2$, NO$_2$ → CH$_3$, O$_2$N, NO$_2$, NO$_2$

Le T.N.T. se présente sous forme d'aiguilles jaunes (Fus. 80,1°). C'est un explosif puissant, employé pour le chargement de munitions.

222. Sulfonation. Acides sulfoniques (acides arylsulfoniques). L'action de l'acide sulfurique concentré caractérise aussi bien les composés aromatiques que la nitration.

La réaction entre le benzène et l'acide sulfurique se traduit par la réaction :

$$C_6H_5-\boxed{H + HO}-SO_2-OH \rightleftarrows C_6H_5-SO_2OH + H_2O$$

acide benzènesulfonique

Comme l'indique l'équation, le noyau benzénique cède un hydrogène et l'acide sulfurique un résidu aqueux. Les valences libérées sur le carbone et sur le soufre se saturent mutuellement. On obtient l'acide benzènesulfonique dans lequel un carbone du cycle benzénique est directement lié au soufre.

L'introduction d'un groupe SO_3H dans une molécule par action de l'acide sulfurique est appelée *sulfonation*. Cette réaction est réversible, il faut donc pour que la totalité du benzène entre en réaction, prendre un grand excès d'acide sulfurique concentré. Pour obtenir les acides disulfoniques, on utilise l'acide sulfurique fumant (oléum).

Industriellement la sulfonation continue du benzène s'effectue par le passage de ses vapeurs à travers l'acide sulfurique à 100% placé dans un sulfonateur spécial.

Les acides sulfoniques sont des corps cristallisés incolores très solubles dans l'eau. A la différence des acides carboxyliques, ce sont des acides forts, leurs propriétés acides étant dues à la présence de résidus d'acide fort (sulfurique). Les sulfonates de sodium sont généralement hydrosolubles mais presque insolubles dans une solution saturée de NaCl.

La réaction de sulfonation s'applique non seulement au benzène, mais aussi à d'autres composés aromatiques (hydrocarbures, acides, etc.). Ainsi, la sulfonation du toluène donne des acides *o*- et *p*-toluènesulfoniques :

CH_3 / SO_2OH (ortho) — acide o-toluènesulfonique

CH_3 / SO_2OH (para) — acide *p*-toluènesulfonique

SO_2OH / SO_2OH (méta) — acide *m*-benzènedisulfonique

Par sulfonation énergique (augmentation de la température, teneur différente en oléum, etc.), on peut introduire dans le cycle benzénique non pas un mais deux ou trois groupes SO_3H, pour obtenir, par exemple, le très important acide *m*-benzènedisulfonique, matière de base pour la préparation du résorcinol (p. 426).

A la suite de la sulfonation, les produits de réaction se trouvent généralement en présence d'un excès l'acide sulfurique. Dans l'industrie, un *traitement à la chaux* permet de séparer cet acide des produits de sulfonation. Le mélange réactionnel est dilué par l'eau, neutralisé à la chaux puis filtré. Il reste du sulfate de calcium dans le filtre, et le benzènesulfonate de calcium $(C_6H_5SO_3)_2Ca$, très soluble, passe dans le filtrat. On ajoute du filtrat obtenu de l'hydrogénocarbonate de sodium et on filtre à nouveau la solution pour séparer le carbonate de calcium précipité:

$$(C_6H_5SO_3)_2Ca + Na_2CO_3 \longrightarrow \underset{\text{benzènesulfonate de sodium}}{2C_6H_5SO_3Na} + CaCO_3$$

Le filtrat renfermant le benzènesulfonate de sodium soluble est évaporé à sec, et on obtient du benzènesulfonate de sodium cristallisé.

L'une des propriétés caractéristiques des acides sulfoniques est leur faculté d'échanger le groupe SO_3H avec l'hydroxyle, l'hydrogène, le cyanogène. Ainsi, par fusion alcaline du benzènesulfonate de sodium, on obtient du phénol:

$$C_6H_5-\boxed{SO_3Na + Na}\,OH + NaOH \xrightarrow{300^\circ} C_6H_5-ONa + Na_2SO_3$$

$$C_6H_5-ONa + SO_2 \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{phénol}}{C_6H_5-OH} + NaHSO_3$$

Cette réaction est utilisée pour la synthèse de nombreux composés oxygénés de la série aromatique.

L'action de la vapeur d'eau surchauffée sur les acides sulfoniques, surtout sous pression, provoque l'élimination du groupe sulfoné et la formation d'un hydrocarbure aromatique:

$$C_6H_5-\boxed{SO_2OH + HO}-H \longrightarrow C_6H_6 + H_2SO_4$$

Les produits de sulfonation des hydrocarbures aromatiques ont une grande importance dans la préparation de certains dérivés (phénols, acides aromatiques, etc.). En outre, le groupe SO_3H est souvent introduit dans une molécule pour la rendre hydrosoluble. Les acides benzènesulfonique et toluènesulfonique sont parfois utilisés comme catalyseurs (pour l'estérification, par exemple) à la place de l'acide sulfurique qui provoque des réactions secondaires inopportunes.

PHÉNOLS ET ALCOOLS AROMATIQUES. QUINONES

223. Structure, procédés de préparation et propriétés des phénols. Nous avons souligné la différence entre les dérivés halogénés du noyau benzénique, et les dérivés halogénés de la chaîne latérale. Il existe une semblable différence entre les corps dont l'hydroxyle est directement lié au noyau et ceux où il se trouve dans la chaîne latérale.

Les composés renfermant un hydroxyle directement lié au noyau benzénique sont appelés phénols. Le phénol plus simple est le dérivé monohydroxylé du benzène, *phénol* ou *acide phénique*:

$$C_6H_5-OH$$

On prépare les phénols synthétiquement:

1. Par fusion alcaline des sulfonates.
2. Par décomposition des sels de diazonium en solution aqueuse (p. 470).
3. Par action des solutions alcalines à température élevée sur des halogénures aromatiques.

Les phénols sont des acides faibles. Alors que les alcools ne forment d'alcoolates que sous l'action d'un métal libre, l'hydrogène hydroxylique des phénols s'échange non seulement sous cette action mais encore en présence d'alcalis caustiques. Les corps ainsi obtenus sont des *phénates*:

$$C_6H_5OH + KOH \rightleftarrows \underset{\text{phénate de potassium}}{C_6H_5OK} + H_2O$$

Les phénates étant hydrosolubles, les phénols, eux-mêmes insolubles dans l'eau, s'y dissolvent cependant sous l'action des alcalis, alors que les alcools, également insolubles dans l'eau, ne se dissolvent pas non plus dans les alcalis. Les phénols ont des propriétés acides très faibles et les phénates sont décomposés par les acides avec régénération de phénol libre:

$$C_6H_5OK + HCl \rightarrow C_6H_5OH + KCl$$

L'acide carbonique décompose les phénates en formant le phénol libre:

$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + C_6H_5OH$$

Le phényle et l'hydroxyle exercent l'un sur l'autre une certaine influence: en présence de phényle, l'hydroxyle acquiert des propriétés acides. Celles-ci sont particulièrement renforcées par l'introduction de groupes négatifs, tel $-NO_2$. Les nitrophénols sont des acides plus forts (p. 426) que le phénol et ses homologues. De plus, sous l'action de l'hydroxyle, les hydrogènes du noyau benzénique acquièrent

une grande mobilité et se prêtent facilement aux réactions de substitution. Ainsi, la bromation du benzène exige l'emploi de catalyseurs, tandis que celle du phénol s'effectue aisément en présence d'eau de brome simplement:

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3OH + 3HBr$$

tribromophénol

Remarquons que les atomes d'halogène se placent en *ortho* et en *para* du groupe OH, puissant orienteur du premier type.

Le phénol se prête plus facilement que le benzène aux réactions de nitration et de sulfonation. Comme dans la réaction précédente, les groupes nitrés et sulfonés se placent en *ortho* et en *para* du groupe OH. Ainsi, l'action de l'acide nitrique dilué sur le phénol donne un mélange d'*o*- et de *p*-nitrophénols. L'*o*-nitrophénol peut être facilement séparé du mélange par entraînement à la vapeur d'eau (p. 22), l'isomère *para* ne pouvant être entraîné à la vapeur d'eau.

On connaît des esters phénoliques, $C_6H_5O{-}CO{-}CH_3$ par exemple. Ils peuvent être obtenus par action de chlorures ou anhydrides d'acides sur les phénols:

$$C_6H_5{-}O{-}\boxed{H + Cl}{-}OC{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5{-}O{-}CO{-}CH_3 + HCl$$

Les éthers phénoliques se préparent à partir d'halogénures d'alcoyle et de phénates de métaux alcalins:

$$CH_3{-}C_6H_4{-}ONa + BrCH_2{-}CH{=}CH_2 \rightarrow$$

p-crésolate de sodium — bromure d'allyle

$$\rightarrow CH_3{-}C_6H_4{-}O{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + NaBr$$

éther allylique du *p*-crésol

Pour obtenir les éthers méthyliques et éthyliques, on utilise généralement les sulfates de diméthyle et de diéthyle:

$$C_6H_5ONa + (CH_3O)_2SO_2 \rightarrow C_6H_5{-}O{-}CH_3 + NaO{-}SO_2{-}OCH_3$$

anisol — sel de l'acide méthylsulfurique

L'hydroxyle des phénols, à l'inverse de celui des alcools, s'échange difficilement avec un halogène.

En présence du chlorure ferrique, la plupart des phénols en solution prennent une coloration caractéristique.

224. Phénol. Crésols. Le *phénol* (acide phénique) C_6H_5OH est un corps cristallisé incolore (Fus. 42,3° ; Eb. 182°) ; à l'air, par oxydation, il prend une coloration d'abord rose, puis brune. Le phénol a une odeur caractéristique très forte. Il est peu soluble dans l'eau et forme avec elle un hydrate cristallisé $C_6H_5OH \cdot H_2O$ (Fus. 16°). Si on verse de l'eau dans du phénol, il se forme deux couches : une couche inférieure, solution d'eau dans le phénol, et une couche supérieure, solution de phénol dans l'eau. La solubilité de l'eau dans le phénol et du phénol dans l'eau augmente en fonction de l'élévation de la température et à 68° eau et phénol sont miscibles en toutes proportions. Avec le chlorure ferrique, le phénol prend une coloration violette. On trouve du phénol dans les goudrons de houille, de lignine et de tourbe. La quantité de phénol extraite des goudrons est insuffisante pour les besoins industriels, c'est pourquoi la majeure partie du phénol est actuellement préparée par synthèse, fusion alcaline du benzènesulfonate de sodium ou chauffage à 350° du chlorobenzène en présence d'eau et de chaux. D'après un procédé récent (procédé au cumène), le phénol est obtenu par oxydation de l'isopropylbenzène (cumène) ; il se forme également de l'acétone :

$$\underset{\text{isopropylbenzène}}{C_6H_5-CH(CH_3)_2} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{hydroperoxyde}}{C_6H_5-C(CH_3)_2-O-OH} \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{phénol}}{C_6H_5-OH} + \underset{\text{acétone}}{CH_3-CO-CH_3}$$

Le phénol est un sous-produit industriel très important. Il sert à la fabrication de plastiques, à l'obtention d'acide picrique, de préparations salicyliques, de colorants, etc. Les éthers phénoliques, l'anisol $C_6H_5OCH_3$ (Eb. 153,8°) et le phénétol $C_6H_5OC_2H_5$ (Eb. 172°) sont des liquides à odeur agréable, insolubles dans l'eau et les alcalis dilués. Le phénol constitue un produit naturel d'échange de l'organisme, et on le trouve sous forme de sels de diéthers sulfuriques, par exemple $C_6H_5OSO_2ONa$, dans l'urine.

Les homologues immédiats du phénol sont les *crésols* $CH_3C_6H_4OH$, dérivés monohydroxylés du toluène. On les prépare à partir du goudron de houille. Le *p*-crésol est un des produits de la putréfaction des matières protéiques.

Tous les phénols, même en solution très diluée, ont un fort pouvoir bactéricide. Le phénol et les crésols sont donc très utilisés en

médecine comme anticeptiques. A l'état pur et en solutions concentrées, ils provoquent des brûlures difficilement cicatrisables. On emploie très fréquemment comme désinfectant le *lysol*, solution savonneuse d'un mélange d'*o*-, *m*- et *p*-crésols, extrait du goudron de houille et des produits de pyrogénation du bois et de la tourbe.

225. Stimulateurs de croissance des végétaux et herbicides. De nombreux corps, même en quantités infimes, exercent sous différentes formes une forte influence sur les plantes. Il existe surtout des corps qui accélèrent notablement la croissance des semences et des racines, ils sont généralement appelés *stimulateurs de croissance des plantes* (phytohormones). Parmi les substances naturelles de ce type, citons l'acide indolylacétique ou l'hétéroauxine (p. 555). Certains dérivés de l'acide phénoxyacétique sont très employés pratiquement. On peut les obtenir par un procédé général : l'action des phénates de sodium correspondants sur le monochloracétate de sodium :

$$C_6H_5ONa + Cl-CH_2-COONa \rightarrow \underset{\text{acide phénoxyacétique}}{C_6H_5O-CH_2-COOH}$$

Les trois dérivés suivants présentent un intérêt pratique :

OCH_2COOH / Cl / Cl — acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D)

OCH_2COOH / Cl / Cl / Cl — acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique (2,4,5-T)

OCH_2COOH / CH_3 / Cl — acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique (2M-4C)

L'action de solutions de ces corps très diluées (0,001 %) sur les racines et sur les feuilles se traduit par une accélération notable de la croissance des racines, donc par un développement plus énergique de l'ensemble de la plante.

Remarquons que ces mêmes corps (2,4-D, etc.) sont utilisés avec succès pour faire prendre les greffes d'arbustes. En saupoudrant les ovaires des fleurs des plants de fruits et de légumes, on accroît leur rendement, on accélère la maturation, des tomates par exemple, et on obtient des fruits sans pépins.

Si on utilise ces corps fortement concentrés, au lieu d'un développement rapide des plantes, on observe leur dépérissement jusqu'à la mort complète. Les plantes dicotylédones (la plupart des mauvaises herbes) sont sensibles à cette forte concentration tandis que les

plantes monocotylédones (céréales) sont stables vis-à-vis de ces corps. On peut donc utiliser ces préparations comme *désherbants*, c'est-à-dire effectuer avec elles un « sarclage chimique » du blé, du seigle et d'autres céréales, les semences sont aspergées ou saupoudrées en général par avion. Le prix de revient de ces corps n'étant pas élevé et le traitement n'exigeant pas de gros efforts, le sarclage chimique est un agent de lutte satisfaisant contre les mauvaises herbes.

226. Résines phénol-formaldéhyde. Dès 1870 il fut établi que le phénol pouvait se condenser avec l'aldéhyde formique, en formant des substances résineuses. En 1902 apparurent les premières résines artificielles aux applications pratiques.

Ces résines furent obtenues par polycondensation du phénol avec le formol, à chaud, en présence d'acides:

$$nCH_2O + (n+1)C_6H_5OH \longrightarrow H[C_6H_3(OH)CH_2]_nC_6H_4OH + nH_2O$$

(où $n = 4, 5 \ldots 8$). Très solubles dans l'alcool, elles furent rapidement utilisées sous le nom de « novolaques ». Actuellement, on prépare des résines très diverses en chauffant des phénols avec des aldéhydes. Certaines d'entre elles sont solubles dans l'alcool, d'autres dans les huiles.

La formule développée d'une novolaque à base de phénol et de formaldéhyde est:

$$C_6H_4(OH){-}CH_2{-}\left[{-}C_6H_3(OH){-}CH_2{-}\right]_n{-}C_6H_4(OH)$$

La formule d'une novolaque à base de *p*-crésol et d'acétaldéhyde est :

$$C_6H_3(OH)(CH_3){-}CH(CH_3){-}\left[{-}C_6H_2(OH)(CH_3){-}CH(CH_3){-}\right]_n{-}C_6H_3(OH)(CH_3)$$

Les novolaques sont donc un produit de polycondensation et ont une structure linéaire.

En 1907, on découvrit des *résines thermodurcissables*, c'est-à-dire se transformant à chaud en masses plastiques solides, infusibles et pratiquement insolubles dans tous les solvants. La *bakélite* est un exemple de celles-ci. On la prépare en chauffant le phénol avec du formol en présence d'ammoniac. Au bout d'un certain temps, il précipite une masse dense qui se transforme ensuite en résine (*résol*), dont le point de ramollissement est de 50-60°. Chauffée plus fortement, elle devient solide, infusible et insoluble (*résitol*). Le schéma général de la formation du résol et du résitol peut se représenter ainsi.

Le phenol et le formaldéhyde réagissent d'abord, en présence d'un catalyseur alcalin, en donnant un mélange d'alcools phénoliques:

OH | OH, CH_2OH

$+ CH_2O \longrightarrow$

OH | OH, CH_2OH, CH_2OH

$+ 2CH_2O \longrightarrow$

OH | OH, $HOCH_2$, CH_2OH, CH_2OH

$+ 3CH_2O \longrightarrow$

Puis les molécules d'alcools phénoliques se condensent en formant des molécules de résol, avec élimination d'eau:

OH, CH_2OH $+$ OH, CH_2OH, CH_2OH $\longrightarrow$ OH — CH_2 — OH, CH_2—..., CH_2OH $+ H_2O$

etc.

Enfin, il y a condensation de molécules de résol avec formation

d'un polymère solide: le résitol

Le résitol est une macromolécule tridimensionnelle réticulée.

Les résines novolaques peuvent se transformer en résol et résitol par addition, à chaud, de formaldéhyde ou d'hexaméthylène-tétramine (urotropine).

Les résines phénol-formaldéhyde servent à la préparation des *phénoplastes*, les premiers plastiques d'usage courant. On en fait diverses pièces d'appareils électro- et radiotechniques, des appareils téléphoniques, des pièces de machines, des pignons et des ustensiles de ménage. Les résines phénol-formaldéhyde sont employées pour la fabrication de plaques en fibre de bois et de feuilles de placage. Malgré la création de matières plastiques de types nouveaux, les phénoplastes n'ont rien perdu de leur importance et continuent d'être produits en grandes quantités, à cause de leur prix de revient réduit et de leurs qualités très diverses.

227. Acide picrique. L'*acide picrique* (*2,4,6-trinitrophénol*)

est obtenu par nitration du phénol. C'est un corps solide cristallisé à la saveur amère (Fus. 122°) ; il servait autrefois à teindre la laine et la soie en jaune.

L'acide picrique a les propriétés d'un acide fort. L'hydrogène de son hydroxyle peut être remplacé par un métal, ce qui donne des sels de l'acide picrique appelés *picrates*:

$C_6H_2(NO_2)_3ONa$ — picrate de sodium; $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ca$ — picrate de calcium

L'acide picrique est un explosif qu'on utilise sous le nom de mélinite pour la fabrication d'obus.

L'inconvénient de l'acide picrique en tant qu'explosif est que ses sels, le picrate de plomb surtout, explosent lors de chocs quasiment négligeables, ce qui rend la production de l'acide picrique et le chargement de munitions très dangereux.

L'acide picrique sert à préparer la chloropicrine (nitrochloroforme) CCl_3NO_2 obtenue par action du chlore sur une solution alcaline d'acide picrique:

$$C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + 11Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 3CCl_3NO_2 + 13HCl + 3CO_2$$

La chloropicrine est un liquide (Eb. 112°) dont les vapeurs sont fortement lacrymogènes et toxiques.

228. Diphénols. Les diphénols les plus simples sont les dérivés dihydroxylés du benzène, les dihydroxybenzènes $C_6H_4(OH)_2$.

On en connaît les trois isomères possibles d'après la théorie de la structure: le *p*-dihydroxybenzène (hydroquinone), le *m*-dihydroxybenzène (résorcinol) et l'*o*-dihydroxybenzène (pyrocatéchol) *:

OH / OH (hydroquinone) — OH / OH (résorcinol) — OH / OH (pyrocatéchol)

hydroquinone résorcinol pyrocatéchol

L'*hydroquinone* se prépare par réduction de la quinone (p. 429); on l'utilise comme révélateur en photographie.

Le *résorcinol* s'obtient par fusion alcaline de l'acide *m*-benzènesulfonique:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2ONa\ (1)\\ SO_2ONa\ (3)\end{cases} + 2NaOH \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}OH\ (1)\\ OH\ (3)\end{cases} + 2Na_2SO_3$$

* Dont le suc séché est le cachou. (*N.d.T.*)

On l'utilise pour la synthèse de certains colorants (fluorescéine, éosine).

Le *pyrocatéchol* fut obtenu pour la première fois par pyrogénation de certaines espèces d'une plante tropicale, l'*Acacia catechu*; on le prépare synthétiquement en chauffant à 196° un mélange d'*o*-chlorophénol et de soude caustique diluée en présence d'une petite quantité de sulfate de cuivre.

L'éther monométhylique du pyrocatéchol est le *gaïacol* (ou *gayacol*); on le trouve en abondance dans le goudron de hêtre. Le gaïacol et le sel de potassium de son acide sulfonique (*thiocol*) sont employés en médecine dans le traitement des maladies des voies respiratoires:

OH, OCH_3 — OH, OCH_3, SO_3K et OH, OCH_3, SO_3K

gaïacol — thiocol

Les diphénols sont des corps cristallisés. Ils prennent avec le chlorure ferrique des colorations vives: verte pour le pyrocatéchol, violette pour le résorcinol, l'hydroquinone devient vert sale puis jaune par oxydation, provenant d'une addition ultérieure de réactif. Les diphénols sont facilement oxydés par l'oxygène de l'air en solution alcaline. Leur oxydation par le nitrate d'argent provoque la précipitation d'argent métallique. Le résorcinol est plus difficile à oxyder que les autres diphénols.

Antioxydants. Nombre d'alcoylphénols sont communément utilisés comme catalyseurs négatifs, afin d'inhiber l'oxydation. Les antioxydants les plus courants sont les suivants:

CH_3, OH, CH_3, H_3C-C-, CH_3, CH_3 — OH, OH, $H_3C-C-CH_3$, CH_3

2,4-diméthyl-6-tertiobutylphénol (inhibe l'oxydation des essences)

n-tertiobutylcatéchol (inhibe la polymérisation du butadiène provoquée par oxydation en cours de stockage)

229. Quinones. L'oxydation de l'hydroquinone donne des cristaux jaunes d'or de quinone $C_6H_4O_2$:

```
O—|H                     O
|                        ‖
C                        C
//  \                   /  \
HC   CH                HC   CH
|    ‖     +O    →     ‖    ‖    +H₂O
HC   CH                HC   CH
\\  /                   \  /
C                        C
|                        ‖
O—|H                     O
```

hydroquinone — quinone

Comme le montre cette formule, la quinone est une dicétone; en outre, son cycle n'a pas l'alternance de doubles liaisons caractéristique du benzène.

Cette structure de la quinone se confirme par le fait qu'elle fixe quatre atomes de brome ou de chlore et qu'elle forme une dioxime avec l'hydroxylamine :

```
   O                              N—OH
   ‖                              ‖
   C                              C
  /  \                           /  \
HC    CH                       HC    CH
‖     ‖    +2NH₂—OH  →         ‖     ‖    +2H₂O
HC    CH                       HC    CH
  \  /                           \  /
   C                              C
   ‖                              ‖
   O                              N—OH
```

quinonedioxime

Le système de doubles liaisons de la quinone est dit *groupement quinonique* :

```
  /==\
=<    >=
  \==/
```

groupement quinonique

La présence de ce groupement est caractéristique de nombreux colorants.

La quinone fut découverte en 1838 par A. Voskressenski. Elle a une odeur piquante, fond à 116° et se sublime aisément.

Par réduction, elle se transforme facilement en hydroquinone:

```
     O                  OH
     ‖                  |
     C                  C
    / \                / \\
  HC   CH            HC   CH
  ‖    ‖   +2H  →    ‖    |
  HC   CH            HC   CH
    \ /                \ //
     C                  C
     ‖                  |
     O                  OH
```

quinone hydroquinone

Elle forme avec les phénols des composés de coloration vive. La combinaison d'une molécule de quinone et d'une molécule d'hydroquinone est appelée *quinhydrone*. La quinhydrone forme de beaux cristaux vert foncé.

Autres quinones. La quinone décrite ci-dessus s'appelle en réalité *p-benzoquinone*. Il existe une série d'autres quinones dans lesquelles les atomes d'oxygène se trouvent en *para* ou en *ortho*. Ainsi, par oxydation ménagée du pyrocatéchol, on obtient l'*o-benzoquinone*:

```
     CH                             CH
   /    \\      ┌────────┐        //   \
 HC       C—O—│ H      │       HC      C=O
 ‖        |    │    +O  │  ←    |       |      + H₂O
 HC       C—O—│ H      │       HC      C=O
   \    //     └────────┘        \\   /
     CH                             CH
```

pyrocatéchol o-benzoquinone

Les plus importantes sont les p-quinones qui ont une couleur jaune d'or, une odeur piquante caractéristique et sont entraînables à la vapeur d'eau. Les m-quinones n'existent pas, ce que confirme pleinement la structure du benzène.

230. Triphénols. On connaît les trois trihydroxybenzènes possibles d'après la théorie de la structure : le pyrogallol, la phloroglucinol et l'hydroxyhydroquinone :

```
   OH                 OH               OH
   |  OH              |                |  OH
  / \/               / \              / \/
 |   ‖              |   ‖            |   ‖
  \ / \            / \ / \            \ /
       OH        OH       OH           |
                                       OH
```

1,2,3-trihydroxybenzène (pyrogallol) 1,3,5-trihydroxybenzène (phloroglucinol) 1,2,4-trihydroxybenzène (hydroxyhydroquinone)

Tous sont des corps cristallisés.

Le *pyrogallol* (*acide pyrogallique*) s'obtient généralement par chauffage de l'acide gallique (p. 449), qui se décarboxyle. Le pyrogallol est oxydé très rapidement par l'oxygène de l'air en solution alcaline. Pour le démontrer, on en verse une petite quantité dans un matras, on ajoute une solution de soude caustique, et on ferme rapidement l'ouverture par un bouchon relié à un tube dont l'autre extrémité plonge dans un becher rempli d'eau teintée (fig. 65). Lorsqu'on agite le matras, le pyrogallol se met à brunir rapidement et l'eau est aspirée par le tube, prenant la place de l'oxygène consommé par l'oxydation du pyrogallol.

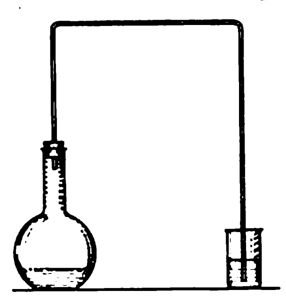


Fig. 65. Appareil de démonstration de l'absorption de l'oxygène atmosphérique par le pyrogallol

Le pyrogallol est utilisé comme révélateur photographique et pour le dosage de l'oxygène dans les mélanges gazeux dans l'analyse gazométrique.

Le *phloroglucinol* est obtenu par fusion alcaline de nombreuses résines naturelles. Il cristallise avec deux molécules d'eau, a une saveur sucrée et prend une coloration violet foncé avec le chlorure ferrique. Il est souvent considéré comme un composé tautomère. Il réagit soit en triphénol, soit en tricétone cyclique (tricétohexaméthylène ou cyclohexatrione)

```
            C—OH·····:                    C=O
           ╱ ⫽       :                   ╱   ╲
  :····→ HC    C ←———:                H₂C     CH₂
  :      ‖     |            →           |       |
  HO———— C     C————OH      ←         O=C       C=O
          ╲   ⫽     :                   ╲     ╱
           CH ←·····:                    CH₂
```

En tant que tricétone, le phloroglucinol donne une trioxime avec l'hydroxylamine, en tant que triphénol, il réagit avec le chlorure d'acétyle en formant l'ester $C_6H_3(OCOCH_3)_3$. Ainsi, le phloroglucinol réagit tantôt en phénol, tantôt en cétone.

Les deux formes tautomères du phloroglucinol n'ont pas été isolées, on ne connaît donc qu'un phloroglucinol. Son spectre d'absorption est analogue aux spectres des phénols et non a ceux des cétones. On peut penser de ce fait que la majeure partie du phloroglucinol se trouve sous forme phénolique.

Le phloroglucinol est utilisé comme réactif de la lignine. Celle-ci, imbibée d'acide chlorhydrique, est colorée en rouge cerise par une goutte de phloroglucinol en solution alcoolique à 1 %. Cette réaction permet de déceler la lignine dans les papiers de qualité inférieure.

Tableau 21

Propriétés physiques des phénols

Nom	Formule	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	Solubilité en g dans 100 g d'eau
Phénol	C_5H_5OH	42,3	182	8 (à 25°); miscible à 68°
o-Crésol	$CH_3C_6H_4OH$	31	191	3 (à 35°)
m-Crésol	$CH_3C_6H_4OH$	11,9	202,2	2,4 (à 25°)
p-Crésol	$CH_3C_6H_4OH$	35	202	2,4 (à 40°)
Pyrocatéchol (1,2-dihydroxybenzène)	$C_6H_4(OH)_2$	105	245	24 (à 20°)
Résorcinol (1,3-dihydroxybenzène)	$C_6H_4(OH)_2$	110	277	147 (à 20°)
Hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène)	$C_6H_4(OH)_2$	170,5	286	6,5 (à 20°)
Pyrogallol (1,2,3-trihydroxybenzène)	$C_6H_3(OH)_3$	133	309	6,0 (à 20°)
Phloroglucinol (1,3,5-trihydroxybenzène)	$C_6H_3(OH)_3$	219	—	Très soluble
Hydroxyhydroquinone (1,2,4-trihydroxybenzène)	$C_6H_3(OH)_3$	140,5	—	—

231. Ethers aromatiques. On distingue les éthers purement aromatiques, tel l'éther diphénylique, et les éthers arylaliphatiques dans lesquels un radical appartient à la série grasse et l'autre à la série aromatique:

$$C_6H_5-O-C_6H_5 \qquad C_6H_5-O-CH_3$$

éther diphénylique — éther méthylphénylique (anisol)

Les éthers arylaliphatiques sont obtenus par action des halogénures d'alcoyle sur les phénates:

$$C_6H_5-O-\boxed{Na+I}-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-O-CH_3+NaI$$

Le sulfate de diméthyle, réagissant avec les phénols en milieu alcalin, constitue un agent de méthylation peu onéreux et pratique:

$$C_6H_5-ONa+CH_3O-SO_2-OCH_3 \longrightarrow C_6H_5OCH_3+NaOSO_2-OCH_3$$

Les éthers aromatiques purs peuvent être obtenus par action des halogénures d'aryle sur les phénates en présence de poudre de cuivre.

Ainsi obtient-on l'éther diphénylique en chauffant à 210° un mélange de bromobenzène et de phénate de potassium.

On peut les préparer par un autre procédé, en chauffant les phénols avec des agents déshydratants, le chlorure d'aluminium anhydre ou le chlorure de zinc par exemple :

$$C_6H_5-O-\boxed{H+H-O}-C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-O-C_6H_5$$

232. Alcools aromatiques. On appelle *alcools aromatiques les composés dont un hydrogène de la chaîne latérale d'un hydrocarbure aromatique est remplacé par un hydroxyle.*

L'alcool aromatique le plus simple est l'*alcool benzylique* (*phénylcarbinol*) :

$$C_6H_5-CH_2OH \quad \text{ou} \quad C_6H_5CH_2OH$$

C'est un liquide à odeur faible et agréable (Eb. 205,5°), insoluble dans l'eau et les alcalis.

L'alcool benzylique et certains de ses esters sont utilisés en parfumerie.

Les alcools aromatiques ont les propriétés types des alcools saturés. Ainsi, l'alcool benzylique forme des éthers et des esters ; en réagissant avec le chlorure d'hydrogène il se transforme en chlorure de benzyle :

$$C_6H_5CH_2-OH+HCl \rightarrow C_6H_5CH_2-Cl+H_2O$$

L'alcool benzylique peut s'oxyder en formant l'aldéhyde benzoïque :

$$C_6H_5CH_2OH+O \rightarrow C_6H_5-CHO+H_2O$$

Les alcools aromatiques, contrairement aux phénols, ne prennent pas de coloration avec le chlorure ferrique.

ALDÉHYDES ET CÉTONES AROMATIQUES

233. Aldéhydes. L'aldéhyde aromatique le plus simples est l'*aldéhyde benzoïque* (*benzaldéhyde*) C_6H_5—CHO. On le rencontre dans la nature sous la forme d'un hétéroside : l'amygdaline $C_{20}H_{27}NO_{11}$ qui se trouve dans l'amande amère et les feuilles de laurier. L'amygdaline s'hydrolyse, sous l'action d'une enzyme qu'elle renferme, l'émulsine, en donnant du glucose, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide cyanhydrique.

On peut effectuer cette réaction en broyant de l'amande amère ou des feuilles de laurier dans l'eau.

Industriellement, l'aldéhyde benzoïque est tiré par chloration du toluène. Le produit initial est le chlorure de benzyle $C_6H_5CH_2Cl$ qui

donne, par chloration plus poussée, le chlorure de benzylidène $C_6H_5CHCl_2$ qui, chauffé avec de l'eau et une faible quantité d'hydroxyde de calcium ou d'acide sulfurique, engendre l'aldéhyde benzoïque :

$$C_6H_5CH\begin{matrix} Cl & H & -O-H \\ + & & \\ Cl & H & -O-H \end{matrix} \xrightarrow{-2HCl} \left[C_6H_5CH\begin{matrix} O & H \\ & OH \end{matrix} \right] \longrightarrow C_6H_5CHO + H_2O$$

Un autre procédé de préparation de l'aldéhyde benzoïque est l'oxydation directe du toluène envoyé à l'état de vapeur, en présence d'air et à température élevée, dans un tube renfermant des catalyseurs (oxydes de fer) :

$$\underset{\text{toluène}}{C_6H_5CH_3} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{benzaldéhyde}}{C_6H_5CHO} + H_2O$$

Les homologues de l'aldéhyde benzoïque peuvent être obtenus par la *synthèse de Gattermann*, action sur les hydrocarbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium et de chlorure de cuivre, de CO et de HCl sec, le mélange CO + HCl se comporte comme le chlorure de formyle HCOCl :

$$\underset{\text{toluène}}{CH_3-C_6H_4-H} + Cl-C\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{aldéhyde } p\text{-toluique}}{CH_3-C_6H_4-CHO} + HCl$$

Le groupe aldéhydique est alors en *para* du substituant du cycle benzénique.

L'aldéhyde benzoïque est un liquide (Eb. 178,1°) de densité relative 1,05, il a une forte odeur d'amandes amères.

Signalons quelques-unes de ses propriétés.

1. Le benzaldéhyde possède de propriétés caractéristiques des aldéhydes aliphatiques. Ainsi, avec l'hydrogénosulfite de sodium il forme un composé cristallisé.

La réaction de benzaldéhyde avec l'hydroxylamine engendre l'oxime :

$$C_6H_5-\overset{H}{\underset{|}{C}}= O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!NOH \longrightarrow \underset{\text{oxime de l'aldéhyde benzoïque}}{C_6H_5-\overset{H}{\underset{|}{C}}=NOH} + H_2O$$

Avec la phénylhydrazine, on obtient la phénylhydrazone:

$$C_6H_5-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O+\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>N-NHC_6H_5 \rightarrow C_6H_5-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=N-NHC_6H_5+H_2O$$

phénylhydrazone
de l'aldéhyde
benzoïque (Fus. 157°)

La réaction de l'aldéhyde benzoïque avec la semicarbazide donne une semicarbazone:

$$C_6H_5-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O+\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>N-NHCONH_2 \rightarrow C_6H_5-CH=N-NHCONH_2+H_2O$$

semicarbazone de l'aldéhyde
benzoïque (Fus. 222°)

2. L'aldéhyde benzoïque s'oxyde assez rapidement à l'air, il se solidifie alors en une masse dense de cristaux d'acide benzoïque C_6H_5COOH: l'aldéhyde benzoïque absorbe l'oxygène, en formant un composé intermédiaire, probablement l'*hydroperoxyde de benzoyle*:

$$C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}+O_2 \rightarrow C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O-OH\end{matrix}$$

L'hydroperoxyde de benzoyle oxyde ensuite une autre molécule d'aldéhyde benzoïque en formant l'acide benzoïque:

$$C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}+C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O-OH\end{matrix} \rightarrow 2C_6H_5-COOH$$

La formation de peroxydes initiale est caractéristique des *réactions d'autoxydation*, c'est-à-dire d'oxydation de différents corps par l'oxygène gazeux, même à température ambiante. Si on introduit, en plus de la substance autoxydable, un corps facile à oxyder, il sera oxydé par le peroxyde formé et provoquera une activation de l'oxygène de l'air. Ainsi s'explique l'oxydation, en présence d'aldéhyde benzoïque, de certains corps (les acides sulfoniques, l'indigo, etc.) sur lesquels l'oxygène est sans action dans les conditions ordinaires. Dans ce cas, l'oxydation du corps introduit consomme autant d'oxygène que l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque en acide benzoïque, ce qui confirme les équations ci-dessus.

3. L'aldéhyde benzoïque, en tant qu'aldéhyde, ne renferme pas d'hydrogène et n'est donc pas résinifiable par les alcalis. Sous l'action d'alcalis dilués, il se transforme en alcool benzylique et en

acide benzoïque (réaction de Cannizzaro) :

$$C_6H_5-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + KOH + C_6H_5-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \longrightarrow \underset{\text{alcool benzylique}}{C_6H_5CH_2-OH} + \underset{\text{benzoate de potassium}}{C_6H_5COOK}$$

A partir d'un mélange d'aldéhyde aromatique et de formaldéhyde, on obtient l'acide formique et l'alcool aromatique correspondant (V. Rodionov, 1936) :

$$C_6H_5C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + KOH + HC{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \longrightarrow C_6H_5CH_2-OH + HCOOK$$

4. L'aldéhyde benzoïque se condense facilement avec d'autres corps. Ainsi, avec les aldéhydes, les cétones et les acides de la série aliphatique renfermant deux hydrogènes α, il réagit en formant des corps à chaîne latérale non saturée :

$$C_6H_5-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\boxed{O+H_2}\underset{\text{aldéhyde acétique}}{CH-CHO} \longrightarrow \underset{\text{aldéhyde cinnamique}}{C_6H_5CH=CH-CHO} + H_2O$$

$$C_6H_5-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\boxed{O+H_2}\underset{\text{acétone}}{CH-CO-CH_3} \longrightarrow \underset{\text{benzalacétone}}{C_6H_5CH=CH-CO-CH_3} + H_2O$$

La condensation du benzaldéhyde avec l'acétone se produit en présence de soude caustique. Selon la proportion des réactifs, il se forme la benzalacétone ou bien la dibenzalacétone :

$$\begin{matrix} C_6H_5CHO \\ C_6H_5CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2CH \\ H_2CH \end{matrix}\!\!>\!CO \longrightarrow \underset{\text{dibenzalacétone}}{C_6H_5CH=CH-CO-CH=CHC_6H_5} + 2H_2O$$

La *benzalacétone* se présente sous forme de cristaux jaune clair d'odeur agréable ; on l'utilise en parfumerie. La *dibenzalacétone* est un corps jaune cristallisé, facile à isoler et à identifier grâce à son point de fusion (112°). La réaction de préparation de la dibenzalacétone peut donc être utilisée comme méthode de dosage de faibles quantités d'acétone.

5. L'aldéhyde benzoïque se transforme en chlorure de benzoyle sous l'action du chlore :

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{/\!/}{C}}-\boxed{H+Cl}-Cl \longrightarrow \underset{\text{chlorure de benzoyle}}{C_6H_5-\overset{O}{\overset{/\!/}{C}}-Cl} + HCl$$

6. En présence de cyanure de potassium (catalyseur) deux molécules d'aldéhyde benzoïque s'unissent pour former la *benzoïne* $C_6H_5COCH(OH)C_6H_5$:

$$C_6H_5-C\overset{H}{\underset{O}{\lessgtr}} + \overset{O}{\underset{H}{\gtrless}}C-C_6H_5 \xrightarrow{KCN} C_6H_5-CO-CH(OH)C_6H_5$$

benzoïne

Dans cette réaction, l'hydrogène aldéhydique d'une molécule de benzaldéhyde se fixe sur l'oxygène aldéhydique de l'autre, les valences ainsi libérées sur les carbones des deux groupes aldéhydiques se saturant mutuellement.

La benzoïne est un corps cristallisé incolore (Fus. 137°). Elle fut obtenue pour la première fois en 1839 par N. Zinine. Son oxydation (par l'acide nitrique concentré par exemple) donne une dicétone, le dibenzoyle, dit *benzile* *, $C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5$. Le benzile est un corps cristallisé jaune (Fus. 95°).

L'aldéhyde benzoïque est utilisé pour la fabrication de parfums et de colorants.

A priori, les aldéhydes aromatiques participant à la réaction de Cannizzaro et à la réaction de condensation benzoïque peuvent sembler fondamentalement différents des aldéhydes aliphatiques. Cependant, un examen plus poussé montre que cette différence de comportement des aldéhydes aromatiques et aliphatiques, vis-à-vis des bases, résulte non pas des propriétés du groupe aldéhydique même, mais de la présence d'un hydrogène actif chez les aldéhydes aliphatiques. Nous avons vu que l'action des alcalis caustiques sur le formaldéhyde qui ne possède pas d'hydrogène α, donne l'acide formique et le méthanol. On observe de même une transformation de l'aldéhyde acétique en acide et alcool dans les conditions de la réaction de fermentation (p. 313). Par un autre processus biologique, cet aldéhyde peut encore former l'acétoïne $CH_3COCH(OH)CH_3$.

234. Cétones. Le groupe carbonyle des cétones aromatiques peut être lié à deux radicaux aromatiques ou à un radical aryle et à un radical alcoyle (radical de la série aliphatique).

La méthylphénylcétone (*acétophénone*) $C_6H_5COCH_3$ est une cétone du second groupe; la diphénylcétone (*benzophénone*) $C_6H_5COC_6H_5$ une cétone du premier groupe.

Les cétones aromatiques peuvent être préparées, selon la méthode de Friedel-Crafts, par action des chlorures d'acides sur les hydrocar-

* Ne pas confondre avec le radical benzyle $C_6H_5—CH_2$. (*N.d.T.*)

bures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium anhydre:

$$CH_3-CO-Cl+C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{acétophénone}}{CH_3-CO-C_6H_5}+HCl$$

Les cétones aromatiques, comme les cétones aliphatiques, forment des oximes avec l'hydroxylamine et des phénylhydrazones avec la phénylhydrazine.

L'amalgame de zinc et l'acide chlorhydrique concentré réduisent les cétones arylaliphatiques en homologues du benzène:

$$C_6H_5-CO-CH_3+2H_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2CH_3+H_2O$$

La *chloracétophénone* (ou *chlorure de phénacyle*) $C_6H_5COCH_2Cl$, dérivé de l'acétophénone, est un des plus puissants lacrymogènes connus. Elle est obtenue par action du chlore sur l'acétophénone:

$$C_6H_5COCH_3+Cl_2 \longrightarrow C_6H_5COCH_2Cl+HCl$$

La chloracétophénone est un corps cristallisé (Fus. 52°), à l'odeur de violette.

ACIDES CARBOXYLIQUES

235. Acide benzoïque. L'acide benzoïque C_6H_5-COOH se trouve dans certaines résines; son dérivé, l'acide hippurique $C_6H_5CONHCH_2COOH$, a été découvert dans l'urine de cheval.

Industriellement, l'acide benzoïque est préparé à partir du toluène: par chloration totale de la chaîne latérale du toluène, on forme le trichlorure de benzyle (phényltrichlorométhane) $C_6H_5CCl_3$ qu'on hydrolyse à chaud pour obtenir l'acide benzoïque:

$$C_6H_5-CCl_3+2H_2O \longrightarrow C_6H_5-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}+3HCl$$

En outre, l'acide benzoïque est le produit d'oxydation des hydrocarbures aromatiques possédant une chaîne latérale unique:

$$C_6H_5CH_3+3O \longrightarrow C_6H_5COOH+H_2O$$

$$C_6H_5-CH_2CH_3+6O \longrightarrow C_6H_5COOH+2H_2O+CO_2$$

L'acide benzoïque est un corps cristallisé (Fus. 122,4°). Il se sublime facilement en formant des paillettes blanches. Il est peu souble dans l'eau froide mais sa solubilité croît notablement en fonction de la température. En tant qu'acide, il est plus fort que l'acide acétique (leurs constantes de dissociation respectives étant de $6{,}8\cdot10^{-5}$ et $1{,}8\cdot10^{-5}$).

L'acide benzoïque est voisin, par ses propriétés chimiques, des acides carboxyliques de la série aliphatique. Ainsi forme-t-il des

sels avec les bases. Ses sels alcalins sont très solubles dans l'eau, l'acide benzoïque est donc soluble dans les alcalis :

$$C_6H_5COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5COONa + H_2O$$

La fusion alcaline du benzoate de sodium donne du benzène :

$$C_6H_5-\boxed{COONa + NaO}\,H \rightarrow C_6H_6 + Na_2CO_3$$

Cette réaction est analogue à celle de la préparation du méthane à partir de l'acétate de sodium et de la soude caustique.

Avec les alcools, l'acide benzoïque forme des esters :

$$C_6H_5-CO-O\boxed{H + HO}-CH_3 \rightarrow \underset{\text{benzoate de méthyle}}{C_6H_5COOCH_3} + H_2O$$

L'action des dérivés chlorés du phosphore sur l'acide bensoïque transforme celui-ci en chlorure d'acide C_6H_5COCl, ou chlorure de benzoyle ; à partir de ce chlorure et du benzoate de sodium, on peut obtenir l'*anhydride benzoïque* $(C_6H_5CO)_2O$:

$$C_6H_5-C(=O)-\boxed{Cl} + \boxed{Na}-O-C(=O)-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-C(=O)-O-C(=O)-C_6H_5 + NaCl$$

Le *chlorure de benzoyle* est un liquide d'odeur irritante (Eb. 198°). Il se prête facilement aux réactions types des chlorures d'acides mais réagit moins violemment que le chlorure d'acétyle. Le chlorure de benzoyle est souvent utilisé pour introduire un groupe benzoyle dans les molécules d'alcools, de phénols ou d'amines. Ainsi, en agitant du chlorure de benzoyle avec une solution alcaline de phénol, on obtient facilement un ester benzoylphénylique (*phénylbenzoate*) solide :

$$C_6H_5COCl + C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5COOC_6H_5 + NaCl + H_2O$$

L'acide benzoïque et ses sels sont utilisés en médecine. L'acide est employé en quantités notables pour la synthèse de colorants et pour la conservation de produits alimentaires.

Le benzoate de sodium est utilisé comme inhibiteur de corrosion.

Une série de dérivés de l'acide benzoïque furent découverts en 1832 par Wöhler et Liebig lors de leurs travaux sur l'étude de l'huile d'amande amère (aldéhyde benzoïque).

En traitant l'aldéhyde benzoïque $[C_7H_5O]H$ par le chlore ou le brome, ils obtinrent le chlorure de benzoyle $[C_7H_5O]Cl$ et le bromure de benzoyle $[C_7H_5O]Br$ qui forment, avec l'iodure ou le cyanure de potassium, l'iodure de benzoyle $[C_7H_5O]I$ ou le nitrile $[C_7H_5O]CN$. Avec l'ammoniac, le chlorure et le bromure de benzoyle donnent le benzamide $[C_7H_5O]NH_2$, et avec l'alcool le benzoate d'éthyle. Ce travail eut un grand retentissement à l'époque, car il prouvait que tous les corps obtenus par Liebig et Wöhler renfermaient le radical C_7H_5O (qu'ils appelèrent benzoyle), et que ce radical pouvait passer d'un composé à l'autre sans être modifié.

L'amide d'acide benzoïque $C_6H_5CONH_2$, corps cristallisé (Fus. 130°), s'obtient de la même façon que les amides des acides aliphatiques (p. 248).

Certains amides d'acide benzoïque et de ses homologues sont utilisées comme *répulsifs* (p. 442). Ces composés exercent une action répulsive prolongée sur les insectes suceurs de sang et les tiques. C'est ainsi que le diéthyltoluamide (DETA) agit pendant 5-8 heures.

236. **Saccharine.** Parmi les composés renfermant à la fois un carboxyle et un groupe sulfoné, citons l'acide *o*-sulfobenzoïque dont la saccharine est un des dérivés:

SO_2OH / $COOH$ (formule développée)

o-acide sulfobenzoïque

SO_2—NH—CO (formule développée)

saccharine

Les amides cycliques de ces diacides, renfermant le groupe >NH sont appelés *imides*.

On ne peut obtenir la saccharine en partant de l'acide benzoïque, car le groupe carboxyle est un substituant du second type, c'est-à-dire que la sulfonation de l'acide benzoïque donne presque exclusivement l'acide *m*-sulfobenzoïque.

Pour préparer la saccharine, on traite le toluène par l'acide chlorosulfonique $ClSO_2OH$. Il se forme alors un mélange de chlorures d'acides *o*- et *p*-toluènesulfoniques. En réfrigérant fortement, on fait précipiter l'isomère *para*, à point de fusion élevé, sous forme de cristaux, que l'on peut séparer de l'isomère *ortho*, liquide. Le chlorure d'acide *o*-toluènesulfonique ainsi obtenu se transforme, en présence d'ammoniac, en *o*-toluènesulfamide, puis on oxyde le groupe méthyle en carboxyle par le parmanganate de potassium. L'*o*-sulfamide benzoïque résultant de cette oxydation se déshydrate

à chaud en donnant la saccharine:

$$C_6H_5-CH_3 \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} CH_3 & (1) \\ SO_2Cl & (2) \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} CH_3 & (1) \\ SO_2NH_2 & (2) \end{matrix} \longrightarrow$$

toluène — chlorure d'acide o-toluènesulfonique — o-toluènesulfamide

$$\longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} COOH & (1) \\ SO_2NH_2 & (2) \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix}NH$$

o-sulfamide benzoïque — imide o-sulfobenzoïque (saccharine)

Les tablettes de la saccharine vendues dans le commerce renferment son dérivé sodé:

$$C_6H_4\begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix}NNa \cdot 2H_2O$$

connu sous le nom de *cristallose* qui a un pouvoir sucrant plusieurs centaines de fois supérieur à celui du sucre. Mais la saccharine n'est pas assimilée par l'organisme humain et n'est employée que pour édulcorer les aliments des diabétiques.

237. Acides phtaliques. Par oxydation des hydrocarbures aromatiques renfermant deux chaînes latérales on obtient des acides dicarboxyliques, appelés *acides phtaliques*:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow{+3O_2} C_6H_4(COOH)_2$$

o-xylène — acide o-phtalique

m-xylène $\xrightarrow{+3O_2}$ acide isophtalique

p-xylène $\xrightarrow{+3O_2}$ acide téréphtalique

Tous les trois acides phtaliques sont des solides cristallisés.

Chauffé au-delà de son point de fusion, l'acide *o*-phtalique se déshydrate facilement en *anhydride phtalique*:

$$C_6H_4\langle{CO-O-H \atop CO-O-H} \rightarrow C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle O + H_2O$$

anhydride phtalique

Les deux autres acides phtaliques isomères ne donnent pas d'anhydrides.

Cette différence de comportement entre les acides phtaliques s'explique aisément: dans la molécule d'acide *o*-phtalique, les carboxyles sont plus proches l'un de l'autre, il peut donc y avoir élimination d'eau et formation d'un anhydride cyclique renfermant un cycle pentagonal.

L'anhydride phtalique cristallise sous forme d'aiguilles ou de prismes brillants (Fus. 130,8°; Eb. 285°) et se sublime facilement.

L'action de l'ammoniac sur l'anhydride phtalique chaud donne l'imide de l'acide phtalique, nommé *phtalimide*:

$$C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle O + NH_3 \rightarrow C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle NH + H_2O$$

Le *phtalimide* se présente sous forme de feuillets blancs (Fus. 238°). En présence de potasse alcoolique, l'hydrogène du groupe imide s'échange avec le potassium, et il se forme le phtalimide potassé:

$$C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle NK$$

Les acides phtaliques sont très utilisés dans l'industrie. L'acide *o*-phtalique (sous forme d'anhydride phtalique) est préparé industriellement par oxydation de naphtalène ou d'*o*-xylène par l'oxygène de l'air sur le pentoxyde de vanadium (catalyseur). Les diéthers d'acide *o*-phtalique (diméthylphtalate, dibutylphtalate, etc.) sont très employés.

Le *diméthylphtalate* est un liquide à faible odeur (Eb. 282°). On peut s'en servir pour éloigner les moustiques. Des substances de ce genre s'appellent *répulsives*.

Le *dibutylphtalate* (Eb. 340°) et le *dioctylphtalate* (Eb. 350°) sont utilisés comme plastifiants dans la préparation des matières plastiques. En condensant l'anhydride phtalique avec des polyalcools, on obtient d'importantes résines synthétiques (p. 444). L'an-

hydride phtalique est un sous-produit de la préparation de certains colorants synthétiques.

La production d'acide téréphtalique ne cesse de s'accroître, car c'est le principal produit de départ dans la fabrication des fibres polyester.

Quant à l'acide isophtalique, il trouve peu d'emplois dans l'industrie. Ses éthers servent de plastifiants.

238. Résines polyesters. La polycondensation des diacides (adépique, maléique, phtalique, téréphtalique, etc.) avec des polyalcools (éthylène-glycol, glycérol, etc.) donne des polyesters. Beaucoup ont acquis une importance primordiale dans les industries des fibres artificielles, des plastiques, des vernis, des plaques de revêtement et autres produits de synthèse.

Résines à base d'acide téréphtalique et d'éthylèneglycol. Par polycondensation de l'acide téréphtalique et de l'éthylèneglycol on obtient la résine connue sous le nom de téréphtalate de polyéthylène, largement utilisée dans la fabrication des fibres polyesters de qualité.

Etant donné la difficulté de l'obtention de l'acide téréphtalique suffisamment pur, on prend généralement comme matière de départ non de l'acide libre mais son éther diméthylique, c'est-à-dire le diméthyltéréphtalate, en le soumettant à une transestérification par l'éthylèneglycol:

$$CH_3O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3+2CH_2OHCH_2OH \longrightarrow$$

diméthyltéréphtalate

$$\longrightarrow HOCH_2CH_2O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_2CH_2OH+2CH_3OH$$

diéthyloltéréphtalate

$$nHOCH_2CH_2O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_2OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H\left[-OCH_2CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\right]_n OCH_2CH_2OH+$$

téréphtalate de polyéthylène

$$+(n-1)HOCH_2CH_2OH$$

La fibre polyester à base de téréphtalate de polyéthylène, appelée *lavsan* en U.R.S.S., *térylène* en Grande-Bretagne, *dacron* aux Etats-Unis et *tergal* en France, est très solide et insensible à l'action de l'eau.

Les tissus obtenus par mélange de fibres naturelles (laine, coton) et de lavsan (30 à 50%) possèdent une forte ténacité et sont infroissables.

Polyesters non saturés. L'estérification d'un mélange de diacides saturés et non saturés par des glycols entraîne la formation de polyesters liquides à bas poids moléculaire (1 000-3 000), de structure linéaire:

$$HOOC-(CH_2)_4-COOH + 2HOCH_2CH_2OH + \begin{matrix} CH-CO \\ \| \\ CH-CO \end{matrix}\!\!>O \rightarrow$$

$$\rightarrow \cdots-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-O-\cdots$$

A haute température et en présence d'initiateurs appropriés ces résines polyesters liquides peuvent se polymériser avec d'autres composés non saturés, le styrène par exemple, en donnant des polymères de structure réticulaire tridimensionnelle.

$$\cdots-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH-\overset{\vdots}{C}H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-O-\cdots$$

$$\left[\begin{matrix} | \\ CH_2 \\ | \\ CH-C_6H_5 \\ | \end{matrix}\right]_n$$

$$\cdots-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH-\underset{\vdots}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-O-\cdots$$

Les résines polyesters non saturées ont acquis une grande importance car elles servent à la fabrication de *verres organiques* particulièrement résistants: de la fibre de verre imprégnée d'un mélange de polyester liquide, de styrène (ou d'un autre monomère de vinyle) et d'initiateur de polymérisation est placée dans un moule de la forme voulue et chauffée à environ 100° C, ce qui provoque la copolymérisation du polyester non saturé et du styrène. Les matières plastiques ainsi obtenues sont aussi résistantes que l'acier tout en étant bien plus légères.

Comme acides de départ pour la préparation des polyesters, on utilise les acides adipique, sébacique, azélaïque et d'autres diacides, et comme glycols, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le glycérol et d'autres polyalcools. En guise d'acide non saturé on emploie généralement l'anhydride maléique.

Résines à base d'anhydride phtalique et de glycérol. Par polycondensation du glycérol et de l'anhydride phtalique, on obtient des *glyptals* ou *résines alkydes.*

La réaction de polycondensation est progressive. Au premier stade, il se forme des esters acides:

$$C_6H_4(CO)_2O + HO-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2OH \rightarrow C_6H_4(COOCH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2OH)(COOH)$$

qui, au second stade, réagissent entre eux en donnant des polymères:

$$HOOC-C_6H_4-COOCH_2-CH(OH)CH_2O\,\boxed{H+HO}\,CO-C_6H_4-COOCH_2-CH(OH)CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow HOCO-C_6H_4-COOCH_2-CH(OH)CH_2-O-CO-C_6H_4-COOCH_2-CH(OH)CH_2OH + H_2O$$

Il se forme d'abord une résine fusible à bas poids moléculaire qui renferme des groupes réactionnels OH et COOH; elle passe progressivement, à chaud (150-180°), à l'état solide infusible.

Les résines glycérophtaliques pures ne sont pas utilisables car elles forment une pellicule très fragile et sensible à l'eau. On y ajoute généralement des acides résineux et gras, obtenant alors des résines élastiques oléosolubles qui ont une bonne résistance à l'eau.

Les glyptals sont très utilisés comme matériau d'isolation électrique et sous forme de laques anticorrosives stables à l'atmosphère.

239. Phtaléines. L'anhydride phtalique, sous l'action d'agents déshydratants, peut se condenser avec les phénols en donnant des corps appelés *phtaléines*. La plus simple des phtaléines est la phénolphtaléine.

Elle est obtenue par chauffage d'un mélange d'anhydride phtalique et de phénol en présence d'acide sulfurique:

$$C_6H_4(CO)_2O + 2\,H-C_6H_4-OH \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}C(C_6H_4OH)_2\\ \diagdown O \\ C{=}O\end{matrix}$$

phénolphtaléine

La phénolphtaléine est un solide incolore qui se dissout dans les alcalis en formant des sels de couleur rouge framboise.

On l'utilise comme indicateur titrimétrique et comme laxatif en médecine.

Le virage observé lors de l'emploi de la phénolphtaléine comme indicateur coloré est dû à la formation d'un groupe quinonique par interaction de la phénolphtaléine avec un alcali:

$+ KOH \rightarrow$ COOK $+ H_2O$

La *fluorescéine*, autre phtaléine, est obtenue par fusion d'un mélange d'anhydride phtalique et de résorcinol en présence de chlorure de zinc:

fluorescéine

La fluorescéine se dissout dans les alcalis, donnant au liquide une teinte jaune et une fluorescence jaune-vert qui subsiste encore pour une concentration de 1 partie de fluorescéine pour 40 000 000 de parties d'eau.

La fluorescéine est utilisée pour l'étude du trajet des eaux souterraines.

Elle teint les fibres d'origine animale en jaune vif.

Les dérivés de la fluorescéine, halogénés ou autres, ont des propriétés colorantes précieuses.

Le plus simple de ces dérivés est la *tétrabromofluorescéine* ou *éosine* :

L'éosine teint la soie en jaune rosé, et la rend légèrement fluorescente.

Certaines préparations d'éosine sont utilisées lors des recherches microscopiques en médecine et en biologie.

ACIDES-PHÉNOLS

240. Acide salicylique. L'acide salicylique est à la fois acide et phénol. L'hydroxyle et le carboxyle se trouvant en *ortho* l'un de l'autre, il s'agit donc de l'acide *o*-hydroxybenzoïque :

COOH

OH

On trouve des dérivés de l'acide salicylique dans certaines plantes, les feuilles et l'écorce de saule par exemple d'où son nom (du latin *Salix*, saule).

Industriellement, on prépare l'acide salicylique en chauffant, en autoclave et sous pression, du phénate de sodium avec du gaz carbonique à 130°. On obtient ainsi le salicylate de sodium :

$$C_6H_4\begin{cases}H\\O-Na\end{cases} + CO_2 \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}$$

Le sel obtenu est décomposé par l'acide chlorhydrique :

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases} + HCl \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + NaCl$$

L'acide salicylique est un corps cristallisé peu soluble dans l'eau froide (Fus. 159°). Comme le phénol, il prend une coloration violet foncé avec le chlorure ferrique.

Chauffé rapidement, il se décarboxyle en formant du phénol:

$$C_6H_4(OH)\boxed{COO}H \rightarrow C_6H_5OH + CO_2$$

L'action de l'eau de brome sur l'acide salicylique provoque le déplacement du carboxyle par le brome et le dépôt d'un précipité blanc peu soluble de 2,4,6-tribromophénol:

$$C_6H_4(OH)COOH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3OH + CO_2 + 3HBr$$

L'acide salicylique forme des esters tant avec les alcools et les phénols qu'avec les acides.

L'ester de l'acide salicylique (par le groupe phénol) avec l'acide acétique est appelé *aspirine*. On peut l'obtenir par action du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique sur l'acide salicylique:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH \\ O-\boxed{H+Cl}-CO-CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}COOH \\ O-CO-CH_3\end{cases} + HCl$$

aspirine

L'aspirine (Fus. 135°) est un des médicaments les plus utilisés (antipyrétique et analgésique).

L'ester de l'acide salicylique (par le groupe carboxyle) et du phénol est le *salol* (salicylate de phénol):

$$C_6H_4\begin{cases}CO-\boxed{OH+H}-O-C_6H_5 \\ OH\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO-O-C_6H_5 \\ OH\end{cases} + H_2O$$

salol

Pour préparer le salol, on chauffe un mélange de salicylate de sodium, de trichlorure de phosphore et de phénol, le produit intermédiaire étant ainsi le chlorure d'acide salicylique.

Le salol (Fus. 43°) est utilisé comme antiseptique intestinal: il traverse l'estomac (à réaction acide) sans être altéré, mais se dédouble dans le milieu alcalin de l'intestin.

L'acide salicylique est doué de propriétés antifermentatives et bactéricides: on l'emploie pour la conservation des denrées alimentaires et des boissons. Il est un sous-produit de la préparation de nombreux colorants. L'aldéhyde et l'alcool salicyliques lui correspondent :

$$C_6H_4(COOH)(OH) \qquad C_6H_4(CHO)(OH) \qquad C_6H_4(CH_2OH)(OH)$$

acide salicylique — aldéhyde salicylique — alcool salicylique

L'*aldéhyde salicylique* est un liquide (Eb. 197°), d'odeur agréable. On peut l'obtenir par la *réaction de Reimer et Tiemann*, consistant à chauffer des phénols avec du chloroforme et de la potasse caustique. La réaction se déroule en deux stades:

$$C_6H_4(H)(OH) + Cl-CHCl_2 \rightarrow C_6H_4(CHCl_2)(OH) + HCl$$

$$C_6H_4(CHCl_2)(OH) + 2KOH \rightarrow C_6H_4\left(C{\overset{O}{\lessgtr}}_{H}\right)(OH) + 2KCl + H_2O$$

Le groupe aldéhydique reste en *ortho* et *para* de l'hydroxyle, on obtient surtout l'isomère *ortho.*

L'*alcool salicylique* (*saligénol* ou *saligénine*) est un corps cristallisé. On le prépare par hydrolyse de la *salicine* (*salicoside*) $C_{13}H_{18}O_7$, hétéroside qui se trouve dans l'écorce de saule:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O \rightarrow C_6H_4{<}^{CH_2OH}_{OH} + C_6H_{12}O_6$$

salicine — saligénol — glucose

Le saligénol se forme également à partir du formaldéhyde et du phénol, étant un produit intermédiaire de la fabrication des résines phénol-formaldéhyde (p. 424).

241. Acide gallique. L'acide gallique est un acide-phénol également très important:

$$C_6H_2(COOH)(OH)_3$$

(COOH en 1; HO, OH, OH en 3, 4, 5)

On le trouve à l'état libre dans les noix de galle du chêne, dans les feuilles de thé, l'écorce de chêne; il est abondant, sous forme d'esters et d'hétérosides, dans les substances tannantes du type tannin. Il cristallise avec une molécule d'eau en formant des aiguilles soyeuses. Par décarboxylation à chaud, il se transforme en *pyrogallol* (p. 431).

Avec une solution de sels d'oxyde de fer, l'acide gallique donne un liquide de couleur noire, utilisé jadis comme encre. Avec la colle animale, il forme un composé insoluble dans l'eau ce qui explique l'action des substances tannantes utilisées pour l'apprêt des peaux. La solution d'acide gallique a une saveur acide astringente.

Les molécules d'acides-phénols peuvent réagir entre elles en formant des esters, tel l'*acide digallique*:

$$C_6H_2(OH)_3-CO-O-C_6H_2(OH)_2COOH$$

dont la réaction de formation est:

$$(HO)_3C_6H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\boxed{H+HO}-C_6H_2(OH)_2(COOH) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (HO)_3C_6H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_2(OH)_2(COOH) + H_2O$$

acide digallique

Cet acide est l'acide métadigallique (ou rufigallique), car c'est l'hydroxyle en *méta* du carboxyle qui est estérifié.

Les esters des acides-phénols aromatiques, analogues à l'acide digallique, sont appelés *depsides* et sont en relation étroite avec certains tannins.

242. Tannins. Les tannins sont des composés à saveur astringente. Ils forment avec le chlorure ferrique des précipités bleu foncé et vert sombre; ils précipitent les matières protéiques et transforment la peau des animaux en cuir. Ils sont très solubles dans l'eau.

On trouve des tannins dans de nombreuses plantes, dans l'écorce de saule et de chêne par exemple; certaines plantes tropicales sont particulièrement riches en tannins: cachou, dividivi (noix de galle turque), acacia, quebracho colorado.

La matière tannante type est le *tannin* qui s'extrait aisément des noix de galle, tumeurs externes produites sur les feuilles et les branches de chêne par les piqûres des insectes gallicolles. Le tannin est une poudre blanche très soluble dans l'eau. Porté à ébullition avec l'acide chlorhydrique, il se transforme intégralement

en acide gallique et glucose. Le tannin chinois dont la formule suit est un ester du glucose (forme oxydique) et de l'acide digallique :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad OR \quad OR \quad OR \quad OR \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad | \qquad | \qquad | \\ RO-CH_2-CH-CH-CH-CH-CH \\ \qquad\qquad\quad \lfloor____ O ________\rfloor \end{array}$$

où R est le résidu de l'acide digallique :

$$C_6H_2(OH)_3COO-C_6H_2(OH)_2CO-$$

Les tannins extraits de différentes plantes ont des compositions diverses. Chez certains, les résidus d'acide digallique sont partiellement remplacés par des résidus d'acide gallique.

Le tannin est utilisé comme mordant en teinture et comme astringent en médecine.

Par leur structure, les tannins sont étroitement apparentés aux acides-phénols aromatiques. Ils se divisent en deux classes : les premiers sont facilement hydrolysables en composés plus simples, ils ont les caractères d'un ester ; les seconds donnent par fusion alcaline différents acides-phénols et phénols aromatiques, surtout du pyrocatéchol et du phloroglucinol.

ACIDES CARBOXYLÉS DANS LA CHAÎNE LATÉRALE

243. Acide phénylacétique. Dans les acides que nous avons étudiés, le carboxyle était directement lié au cycle benzénique. Le plus simple des acides carboxylés dans la chaîne latérale est l'acide phénylacétique (Fus. 76,9° ; Eb. 266,5°) :

$$C_6H_5-CH_2-COOH$$

On l'obtient facilement à partir du chlorure de benzyle :

$$C_6H_5CH_2-Cl \xrightarrow{+KCN} C_6H_5CH_2-CN \xrightarrow{+2H_2O} C_6H_5CH_2-COOH$$

L'ester éthylique de l'acide phénylacétique est utilisé en parfumerie.

244. Acide mandélique (phénylglycolique). L'acide mandélique est l'acide hydroxyphénylacétique

$$C_6H_5-\overset{*}{C}H(OH)-COOH$$

Il renferme un carbone asymétrique : on en connaît donc deux antipodes optiques. L'acide mandélique (Fus. 118°) se prépare

à partir de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide cyanhydrique:

$$C_6H_5-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessdot}}} \xrightarrow{+HCN} C_6H_5-\overset{*}{C}(OH)(H)-CN \xrightarrow{+2H_2O} C_6H_5-\overset{*}{C}H(OH)-COOH$$

245. Acide β-phénylpropionique (hydrocinnamique). L'acide β-phénylpropionique (Fus. 48,6°; Eb. 280°):

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$$

s'obtient par réduction de l'acide cinnamique, à l'aide de l'amalgame de sodium par exemple.

L'acide hydrocinnamique et son dérivé hydroxylé en *para* se trouvent en relation directe avec certains produits d'hydrolyse des matières protéiques.

246. Acide cinnamique (phénylacrylique). L'acide cinnamique

$$C_6H_5-CH=CH-COOH$$

est un acide aromatique non saturé dans la chaîne latérale. Il s'obtient par chauffage de l'aldéhyde benzoïque avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium:

$$C_6H_5-CH=O+H_2CH-CO-O-CO-CH_3 \xrightarrow{-H_2O}$$
$$\rightarrow C_6H_5-CH=CH-CO-O-CO-CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5-CH=CH-COOH+CH_3COOH$$

Le chauffage des aldéhydes aromatiques avec les sels de sodium d'acides gras, en présence d'anhydrides de ces acides, est un procédé général de préparation des acides aromatiques carboxylés dans une chaîne latérale non saturée. La réaction est nommée *réaction de Perkin*. En désignant l'aryle par Ar et l'alcoyle par R, on peut en écrire le schéma général:

$$Ar-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessdot}}}+H_2CR-COONa \rightarrow Ar-CH=CR-COONa+H_2O$$

L'acide cinnamique présente une isomérie *cis-trans*:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ HOOC-C-H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$$

acide allocinnamique (Fus. 68°) — acide cinnamique ordinaire (Fus. 134°)

L'acide cinnamique ordinaire entre dans la composition des baumes (baume du Pérou, baume de Tolu) tirés de certaines plantes, pour la plupart tropicales. En plus des corps résineux, ces baumes

contiennent des esters des acides cinnamique et benzoïque avec les alcools benzylique et cinnamique.

Les esters cinnamiques sont utilisés en parfumerie.

L'acide cinnamique possède toutes les propriétés des composés non saturés : il fixe facilement le brome et le bromure d'hydrogène, il est oxydé par le permanganate de potassium, etc.

Distillé lentement, il se décarboxyle donnant un hydrocarbure, le *styrène* (*styrolène*) :

$$C_6H_5-CH=CH-\boxed{COO}\,H \longrightarrow C_6H_5-CH=CH_2+CO_2$$

styrène

C'est un liquide d'odeur agréable (Fus. 145°), il se polymérise facilement en formant des polymères macromoléculaires de composition $(C_8H_8)_n$, appelés *polystyrènes*. La polymérisation se produit lentement à température ambiante ; à chaud, elle s'accélère notablement. Suivant ce schéma :

$$\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}=CH_2+\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}=CH_2+\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}=CH_2+\ldots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\ldots$$

la polymérisation du styrène donne une masse vitreuse (verre organique) utilisée comme isolant en électrotechnique, pour la fabrication de vaisselle et d'appareillages chimiquement stables, en typographie, etc. Chauffé à 300°, le polystyrène se dépolymérise et régénère le styrène.

Les matières plastiques à base de polystyrène constituent un matériau très précieux, aussi les fabrique-t-on en grandes quantités. Le styrène est préparé à partir du benzène et de l'éthylène (gaz de craquage), en présence de chlorure d'aluminium anhydre. L'éthylbenzène ainsi obtenu est soumis à une déshydrogénation catalytique (Cr_2O_3) à 400° :

$$\underset{\text{benzène}}{C_6H_5H}+\underset{\text{éthylène}}{CH_2=CH_2}\xrightarrow{AlCl_3}\underset{\text{éthylbenzène}}{C_6H_5-CH_2-CH_3}\xrightarrow[-2H]{Cr_2O_3}\underset{\text{styrène}}{C_6H_5-CH=CH_2}$$

Par copolymérisation du styrène et du butadiène on obtient des caoutchoucs synthétiques de valeur (élastomères).

A l'acide cinnamique correspondent l'alcool et l'aldéhyde cinnamiques :

$$C_6H_5-CH=CH-CH_2OH \qquad C_6H_5-CH=CH-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

alcool cinnamique — aldéhyde cinnamique

L'*alcool cinnamique* est un solide (Fus. 33°; Eb. 257°) à odeur de jacinthe; l'*aldéhyde cinnamique* est un liquide qui bout à 251° en se décomposant partiellement; c'est lui qui donne son arôme à la cannelle.

AMINES AROMATIQUES

247. Procédés de préparation et propriétés des amines aromatiques primaires. L'amine aromatique la plus simple est la phénylamine ou aminobenzène $C_6H_5-NH_2$, appelée *aniline*:

$C_6H_5-NH_2$

aniline

Son homologue le plus proche, le dérivé aminé du toluène, est connu sous la forme de quatre isomères dont trois renferment un groupe aminé directement lié au cycle benzénique; ce sont les *toluidines*. Le quatrième contient un groupe aminé dans la chaîne latérale, c'est la *benzylamine*:

CH_3, NH_2	CH_3, NH_2	CH_3, NH_2	CH_2-NH_2
o-toluidine	*p*-toluidine	*m*-toluidine	benzylamine

Les amines dont le groupe aminé se trouve dans une chaîne latérale ont des propriétés chimiques semblables à celles des amines aliphatiques. C'est pourquoi nous ne décrirons que les amines dont le groupe aminé est directement lié au cycle benzénique.

Les amines aromatiques primaires sont préparées exclusivement suivant la réaction découverte en 1842 par chimiste russe N. Zinine * qui fut le premier à faire la synthèse de l'aniline (et par un procédé analogue, de l'α-naphtylamine et de la métaphénylènediamine) par réduction des dérivés nitrés:

$$C_6H_5-NO_2 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_5-NH_2 + 2H_2O$$

nitrobenzène — aniline

* *Nikolaï Zinine* (1812-1880), après avoir découvert différents composés de la série du benzoyle, étudia les réactions importantes de réduction du nitrobenzène et du nitronaphtalène en aniline et en naphtylamine. Il prépara l'azobenzène, l'hydrazobenzène, la benzidine et la *m*-nitraniline.

Zinine utilisait comme réducteur une solution de sulfure d'ammonium. Actuellement, on effectue la réduction des dérivés nitrés par des métaux (Fe, Sn, Zn) en milieu acide, ou bien on envoie des vapeurs de nitrobenzène et d'hydrogène sur un catalyseur (Cu) à 300-400°.

Si les amines aliphatiques se préparent par action de l'ammoniac sur les halogénures d'alcoyle, les amines aromatiques sont par contre difficiles à obtenir par ce procédé : leur halogène est solidement lié au noyau benzénique et réagit difficilement avec l'ammoniac. Cependant, l'action de l'ammoniac sur le chlorobenzène, à chaud et sous pression élevée, donne la formation l'aniline :

$$C_6H_5-Cl + NH_3 \rightarrow C_6H_5-NH_2 + HCl$$

Exposons les propriétés des amines aromatiques primaires :

1. Ce sont des liquides ou des solides à points d'ébullition élevés, à odeur caractéristique, peu solubles dans l'eau.

2. Les amines aliphatiques sont des bases fortes ; elles forment des sels avec les acides et leur solution aqueuse a une réaction fortement alcaline. Par contre les amines aromatiques sont des bases faibles : leur solution aqueuse ne fait pas virer le tournesol au bleu, bien que ces amines forment des sels avec les acides. Ainsi l'aniline donne avec l'acide chlorhydrique le chlorure de phénylammonium :

$$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5NH_3]Cl$$

On appele généralement ce sel chlorure d'aniline et on représente sa composition par la formule $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$.

Les propriétés basiques du groupe aminé des amines aromatiques sont donc affaiblies par le résidu benzénique, le phényle, qui renforce leurs propriétés acides.

3. L'action de l'acide nitreux sur les amines aliphatiques primaires donne des alcools :

$$C_2H_5-NH_2 + HNO_2 \rightarrow C_2H_5-OH + N_2 + H_2O$$

Les amines primaires de la série aromatique, à l'état de sels, ne se transforment pas directement en dérivés hydroxylés sous l'action de l'acide nitreux, mais forment d'abord des *dérivés diazoïques*, d'une importance industrielle considérable (p. 469):

$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + HNO_2 \rightarrow \underset{\text{dérivé diazoïque}}{C_6H_5N_2Cl} + 2H_2O$$

4. L'action sur les amines aromatiques primaires des acides (avec un chauffage prolongé) et de leurs anhydrides (à froid) donne des *anilides*. Ainsi, l'acide acétique réagit avec l'aniline en formant de l'acétanilide :

$$C_6H_5-NH-\boxed{H + HO}-COCH_3 \rightarrow C_6H_5-NH-COCH_3 + H_2O$$

Comme le montre la formule, l'acétanilide est le dérivé de l'aniline dans laquelle un hydrogène a été remplacé par un groupe acétyle. On peut également le considérer comme dérivant de l'acide acétique dont l'hydroxyle est remplacé par un résidu d'aniline.

Les anilides portés à ébullition avec les acides ou les alcalis s'hydrolysent inversement en amine et acide:

$$C_6H_5-NH-\boxed{COCH_3+HO}-H \longrightarrow C_6H_5-NH_2+CH_3COOH$$

5. Le noyau benzénique des amines aromatiques conserve pour l'essentiel ses propriétés: ses hydrogènes sont remplaçables par des halogènes; les amines aromatiques se prêtent à la sulfonation et à la nitration.

Comme chez les phénols, le déplacement d'un hydrogène du noyau benzénique par un halogène est plus facile que chez les hydrocarbures aromatiques. Rappelons que le groupe $-NH_2$ est un puissant orienteur du premier type (p. 412). Ainsi, l'action de l'eau de brome sur l'aniline donne la tribromaniline dans laquelle les atomes de brome se trouvent en *ortho* et *para* du groupe aminé:

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr$$

2,4,6-tribromaniline

6. Les amines aromatiques s'oxydent facilement.

248. Aniline et ses dérivés. L'aniline est un liquide huileux incolore (Eb. 184,4°), plus lourd que l'eau; elle est peu soluble dans l'eau (100 g d'eau en dissolvent 3,2 g).

L'aniline s'oxyde assez facilement, modifiant alors sa coloration. L'action de l'hypochlorite de calcium sur l'aniline lui fait prendre une coloration violette. Si on dissout l'aniline dans l'acide sulfurique concentré et qu'on ajoute du dichromate de potassium. on obtient une coloration verte qui vire au bleu foncé puis au noir. le colorant alors obtenu est appelé *noir d'aniline*. Pour teindre un tissu en noir avec l'aniline, on y dépose du chlorure d'aniline (sel d'aniline), on le traite par une solution de dichromate de potassium, d'acide sulfurique et d'autres corps, et on le soumet enfin à un traitement spécial, la maturation.

Les sels d'aniline, le chlorure ou le sulfate d'aniline par exemple, colorent la lignine en jaune. Plus un papier est de mauvaise qualité, c'est-à-dire plus il contient de lignine et moins de cellulose pure, plus la coloration est forte.

L'aniline est un des produits de base de l'industrie chimique. Elle est très employée pour la production de colorants, de médicaments, d'accélérateurs de vulcanisation du caoutchouc, et pour la synthèse de nombreux corps organiques.

Acide sulfanilique. La sulfonation de l'aniline est très facile : en la chauffant avec l'acide sulfurique concentré à 180-190°, on obtient l'acide *p*-aminobenzènesulfonique, dit *acide sulfanilique.* Il se produit d'abord une fixation de l'acide sulfurique sur l'aniline et la formation d'un sel qui élimine ensuite une molécule d'eau en donnant un anilide; le groupe sulfoné s'échange enfin avec l'hydrogène en *para* :

$$C_6H_5-NH_2 \xrightarrow{+H_2SO_4} C_6H_5-NH_2 \cdot H_2SO_4 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-NHSO_2OH$$

$$H-C_6H_4-NH\,\boxed{SO_2OH} \longrightarrow HOO_2S-C_6H_4-NH_2$$

Globalement, la réaction de sulfonation de l'aniline se traduit ainsi :

$$\underset{\text{aniline}}{C_6H_5-NH_2} + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{acide sulfanilique}}{C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_2OH\end{cases}} + H_2O$$

L'acide sulfanilique cristallise en paillettes brillantes de composition $C_6H_4(NH_2)SO_2OH \cdot 2H_2O$, peu solubles dans l'eau froide, efflorescentes à l'air.

L'acide sulfanilique a des propriétés acides accusées et il forme des sels solubles avec les alcalis ou l'hydrogénocarbonate de sodium mais pas avec les acides.

L'acide sulfanilique est un sel interne original, la salification s'effectuant par action du groupe aminé basique sur le groupe sulfoné acide à l'intérieur d'une même molécule :

$$\overset{+}{N}H_3-C_6H_4-SO$$

acide sulfanilique sous la forme de sel interne

La formation d'un sel interne explique la faible solubilité de l'acide sulfanilique dans l'eau (les acides sulfoniques des hydrocarbures aromatiques étant naturellement très solubles).

L'acide sulfanilique est très utilisé pour la synthèse de nombreux colorants.

Les sulfamides, dérivés de l'amide de l'acide sulfanilique, ont une très grande importance en médecine (p. 477).

Nitranilines. Les nitranilines renferment simultanément des groupes nitré et aminé:

$$H_2N-C_6H_4-NO_2 \ (ortho) \qquad H_2N-C_6H_4-NO_2 \ (meta) \qquad H_2N-C_6H_4-NO_2 \ (para)$$

o-nitraniline *m*-nitraniline *p*-nitraniline

Les nitranilines sont des corps cristallisés. Leurs isomères *para* et *méta* sont jaunes, l'*o*-nitraniline est jaune orangé.

L'obtention des nitranilines par nitration de l'aniline est malaisée car l'acide nitrique fait plus que de nitrer l'aniline, elle l'oxyde partiellement. De plus, en milieu fortement acide l'effet d'orientation du substituant varie sous l'action de l'ammonium quaternaire formé. Le groupe aminé oriente surtout en *ortho* et en *para*, tandis que le sel ammoniacal oriente les substituants en *méta*. Pour préparer la *p*-nitraniline, on doit donc transformer d'abord l'aniline en acétaniline $C_6H_5-NH-COCH_3$ (ou anilide de l'acide acétique), qui s'oxyde plus difficilement que l'aniline. On obtient ainsi une sorte de « protection » du groupe aminé contre l'oxydation (« blocage » de la fonction amine) et on a une orientation vers la position *para*.

L'acétanilide obtenu est soumis à la nitration, recevant ainsi un groupement nitré en *para* de son groupe aminé:

$$CH_3CONH-C_6H_4-\boxed{H+HO}-NO_2 \longrightarrow$$

acétanilide

$$\longrightarrow CH_3CONH-C_6H_4-NO_2+H_2O$$

p-nitroacétanilide

En saponifiant le *p*-nitroacétanilide, on obtient la *p*-nitraniline, un des produits les plus importants de l'industrie des colorants:

$$O_2N-C_6H_4-NHCOCH_3+NaOH \longrightarrow O_2N-C_6H_4-NH_2+CH_3COONa$$

p-nitroacétanilide *p*-nitraniline

La nitration fournit, outre la *p*-nitraniline, une faible quantité d'*o*-nitraniline.

La *m*-nitraniline se prépare par réduction * partielle du *m*-dinitrobenzène, matière première très courante:

$$O_2N-C_6H_4-NO_2 + 3H_2 \rightarrow H_2N-C_6H_4-NO_2 + 2H_2O$$

m-dinitrobenzène — *m*-nitraniline

249. Amines secondaires et tertiaires. L'aniline, renfermant un seul groupe NH_2, est une amine primaire. Il existe des amines aromatiques secondaires et tertiaires telles les diphénylamine $(C_6H_5)_2NH$ et triphénylamine $(C_6H_5)_3N$ cristallisées:

$$C_6H_5-NH-C_6H_5 \qquad (C_6H_5)_3N$$

diphénylamine — triphénylamine

La diphénylamine s'obtient par chauffage en autoclave, vers 200-220°, de l'aniline avec son chlorure:

$$C_6H_5-\boxed{NH_2\cdot HCl+H}-NH-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-NH-C_6H_5+NH_4Cl$$

La triphénylamine peut être obtenue par ébullition de la diphénylamine avec l'iodobenzène, le carbonate de potassium et la poudre de cuivre:

$$(C_6H_5)_2NH+C_6H_5I \xrightarrow{Cu} (C_6H_5)_3N+HI$$

La diphénylamine possède des propriétés basiques encore plus faibles que l'aniline et ses sels s'hydrolysent facilement. La triphénylamine est presque neutre. Les propriétés basiques s'atténuent donc en fonction du nombre des groupes phényles.

La diphénylamine en solution dans l'acide sulfurique concentré est un réactif sensible de l'acide nitrique. En ajoutant à cette solution des traces d'acide nitrique, elle prend une vive coloration bleu foncé, réaction qui ne peut servir à déceler l'acide nitrique qu'en l'absence d'autres oxydants, la diphénylamine donnant également une coloration bleu foncé avec l'eau de brome, le permanganate de potassium, l'eau oxygénée, etc. La diphénylamine est un produit intermédiaire de la synthèse de certains colorants; en outre, on

---

* La réduction d'un seul groupe nitré s'effectue par chauffage du dérivé dinitré avec des dérivés sulfurés ou polysulfurés de métaux alcalins ou d'ammonium:

$$C_6H_4\langle{NO_2 \atop NO_2} + Na_2S_3 + H_2O \rightarrow C_6H_4\langle{NH_2 \atop NO_2} + Na_2S_2O_3 + S$$

l'utilise comme stabilisant des poudres sans fumée. La nitrocellulose, constituant essentiel de la poudre sans fumée, tend à se décomposer. Cette autodécomposition, en s'accroissant progressivement, peut faire exploser toute la masse de poudre. La diphénylamine et certains autres corps entrant dans la composition des poudres sans fumée (0,5 à 1,5 %), protègent la nitrocellulose de l'autodécomposition.

La *diméthylaniline* est une amine arylaliphatique mixte:

$$C_6H_5-N(CH_3)_2$$

On la prépare en chauffant un mélange de sulfate d'aniline et du méthanol en autoclave:

$$C_6H_5NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2CH_3OH \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$$

ou en faisant passer un mélange de vapeurs d'aniline et de méthanol sur un catalyseur.

La diméthylaniline est un liquide huileux incolore, d'odeur caractéristique. Comme les autres amines arylaliphatiques, elle possède des propriétés basiques plus fortes que celles des amines secondaires et tertiaires purement aromatiques. L'atome d'hydrogène en *para* du groupe $-N(CH_3)_2$ est exceptionnellement actif et le traitement de la diméthylaniline par une solution diluée d'acide nitreux le remplace par un groupe nitrosé; il se forme alors la *p*-nitrosodiméthylaniline:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-H + HONO \longrightarrow (CH_3)_2N-C_6H_4-NO + H_2O$$

p-nitrosodiméthylaniline

La *p*-nitrosodiméthylaniline se présente sous forme de cristaux verts (Fus. 85°). Portée à ébullition en milieu alcalin, elle s'hydrolyse en *p*-nitrosophénol (aiguilles blanches) et diméthylamine:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-NO + H_2O \longrightarrow HO-C_6H_4-NO + (CH_3)_2NH$$

Cette réaction sert à préparer la diméthylamine pure, exempte de mono- et de triméthylamines.

L'extrême mobilité de l'atome d'hydrogène en *para* se manifeste également lors d'autres réactions de la diméthylaniline. notamment lors de la réaction avec le phosgène donnant la cétone de Mischler:

$$O=C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H-C_6H_4-N(CH_3)_2\\H-C_6H_4-N(CH_3)_2\end{matrix} \longrightarrow O=C\begin{matrix}C_6H_4-N(CH_3)_2\\C_6H_4-N(CH_3)_2\end{matrix} + 2HCl$$

La *cétone de Mischler* peut être considérée comme dérivée de la benzophénone dans laquelle les hydrogènes des deux noyaux benzéniques, en *para* du groupe carbonyle, sont remplacés par des groupes $—N(CH_3)_2$. On peut l'appeler di-(*p*-diméthylamino)-benzophénone.

La cétone de Mischler se présente sous forme de cristaux incolores ; on l'utilise pour la synthèse de plusieurs colorants.

Lors de la nitration de la diméthylaniline par l'acide nitrique, trois groupes nitrés déplacent des hydrogènes du cycle et le quatrième remplace l'un des groupes méthyles, donnant la *trinitrophénylméthylnitramine* ou *tétryle* :

NO_2 CH_3
$NO_2—C_6H_2—N$
NO_2 NO_2

tétryle

Le tétryle se présente sous forme de cristaux jaune pâle (Fus. 130°) ; c'est un des plus puissants explosifs connus.

250. Diamines. Les plus simples diamines aromatiques sont les dérivés diaminés du benzène, les phénylènediamines :

H_2N NH_2 — o-phénylènediamine

NH_2 H_2N — m-phénylènediamine

$H_2N—C_6H_4—NH_2$ — p-phénylènediamine

On obtient les *o*- et *p*-phénylènediamines par réduction des nitranilines correspondantes, et la *m*-phénylènediamine par celle du *m*-dinitrobenzène.

Les phénylènediamines sont des corps bien cristallisés, très solubles dans l'eau chaude. Elles s'oxydent facilement et brunissent à l'air. Ce sont des bases fortes formant des sels avec deux équivalents acides. Les *m*- et *p*-phénylènediamines sont utilisées pour la synthèse de certains colorants.

La classification des dérivés disubstitués du benzène en séries *ortho*, *méta* ou *para* peut découler du nombre d'isomères obtenus à partir de ces composés lorsqu'on substitue un quelconque atome ou radical à un troisième atome d'hydrogène du cycle benzénique. On connaît six acides diaminobenzoïques de composition $C_6H_3(NH_2)_2COOH$, lesquels, en se décarboxylant, donnent des phénylènediamines.

La *m*-phénylènediamine (Eb. 284°) peut s'obtenir à partir de trois acides diaminobenzoïques:

H⋮OOC⋮ NH₂ ; NH₂ ; NH₂—⬡—⋮COO⋮H ; NH₂ ; NH₂—⬡ ; ⋮COO⋮H → NH₂—⬡(NH₂)

m-phénylènediamine

L'*o*-phénylènediamine (Eb. 257°) peut dériver de deux acides diaminobenzoïques:

H_2N ⋮COO⋮H ; NH_2— ; H_2N ; NH_2— ; ⋮COO⋮H → NH_2—⬡(NH_2)

o-phénylènediamine

La *p*-phénylènediamine (Eb. 267°) ne peut être préparée qu'à partir d'un seul acide diaminobenzoïque:

⋮COO⋮H ; NH_2—⬡—NH_2 → NH_2—⬡—NH_2

p-phénylènediamine

Les dérivés disubstitués à substituants identiques sont donc des composés *méta* s'ils ont trois isomères trisubstitués, *ortho* s'ils en ont deux et *para* s'il n'en existe qu'un.

Les propriétés physiques des amines aromatiques sont données au *Tableau 22*.

Tableau 22

Propriétés physiques des amines aromatiques

Nom	Formule	Fus. °C	Eb. °C	Solubilité en g par 100 g d'eau
Aniline	$C_6H_5NH_2$	—6	184,4	3,5 à 25°
o-Toluidine	$CH_3C_6H_4NH_2$	—24,4	200,3	1,5 à 25°
m-Toluidine	$CH_3C_6H_4NH_2$	—31,2	203,4	Peu soluble
p-Toluidine	$CH_3C_6H_4NH_2$	+44	200,5	0,730 à 21°
Diméthylaniline . .	$C_6H_5N(CH_3)_2$	+2,4	194	Très peu soluble
Diphénylamine . . .	$(C_6H_5)_2NH$	+53,5	302	Insoluble
Triphénylamine . .	$(C_6H_5)_3N$	+127	365	Insoluble
o-Phénylènediamine	$C_6H_4(NH_2)_2$	+102	257	Très solubles
m-Phénylènediamine	$C_6H_4(NH_2)_2$	+62,8	284	dans l'eau chau-
p-Phénylènediamine	$C_6H_4(NH_2)_2$	+139,7	267	de

AMINOPHÉNOLS ET ACIDES AMINOBENZOÏQUES

251. Aminophénols. On appelle *aminophénols les corps qui sont à la fois amines et phénols.*

Les aminophénols sont des corps solides cristallisés, tels l'*o*-aminophénol (Fus. 172°), le *p*-aminophénol (Fus. 186°), le *m*-aminophénol (Fus. 122°). Les aminophénols forment des sels avec les acides et avec les alcalis:

$$NaO—C_6H_4—NH_2 \underset{+NaOH}{\overset{+HCl}{\rightleftharpoons}} HO—C_6H_4—NH_2 \underset{+NaOH}{\overset{+HCl}{\rightleftharpoons}} HO—C_6H_4—NH_2 \cdot HCl$$

Ces sels sont plus solubles dans l'eau que les aminophénols mêmes. Les solutions aqueuses et surtout alcalines d'aminophénols sont très oxydables par l'air. A cause de leurs fortes propriétés réductrices, les aminophénols, de même que l'hydroquinone et le pyrogallol, sont utilisés comme révélateurs photographiques; ils réduisent essentiellement les halogénures d'argent en argent métallique. Etant donné la complexité du processus, nous ne pouvons transcrire ici l'équation de la réaction. Nous mentionnerons seulement que le noyau benzénique d'un révélateur organique doit renfermer au moins deux groupes OH ou un groupe OH et un groupe NH_2 en *ortho* ou *para*. Ces deux groupes libèrent deux hydrogènes au premier stade de l'oxydation.

Les formules et les noms de quelques révélateurs sont donnés au *Tableau 23.*

Tableau 23

Révélateurs photographiques

Nom chimique	Formule	Nom du révélateur
Chlorhydrate de *p*-aminophénol	$HO—C_6H_4—NH_2 \cdot HCl$	Paraaminophénol
Sulfate de *p*-méthylaminophénol	$HO—C_6H_4—NH(CH_3) \cdot H_2SO_4$	Métol
Chlorhydrate de 2,4-diaminophénol	$HO—C_6H_3(NH_2)_2 \cdot HCl$	Amidol
Hydroquinone	$C_6H_4(OH)_2$	Hydroquinone
Pyrogallol	$C_6H_3(OH)_3$	Pyrogallol

Le *paraaminophénol* se prépare surtout par réduction électrolytique du nitrobenzène en suspension dans la solution d'acide sulfurique. L'hydrogène dégagé à la cathode réduit le nitrobenzène en *phénylhydroxylamine* :

$$C_6H_5—NO_2 + 4H \longrightarrow C_6H_5—NH—OH + H_2O$$

phénylhydroxylamine

La phénylhydroxylamine $C_6H_5—NH—OH$ peut être considérée comme un dérivé de l'hydroxylamine $NH_2—OH$, dont un hydrogène est remplacé par un phényle. Elle subit en milieu acide une transposition qui la transforme en *p*-aminophénol :

$$H—C_6H_4—NH—OH \longrightarrow HO—C_6H_4—NH_2$$

phénylhydroxylamine p-aminophénol

L'hydroxyle permute avec l'hydrogène en *para*.

Le *p*-aminophénol peut être obtenu par un autre procédé, notamment par réduction du *p*-nitrophénol :

$$HO—C_6H_4—NO_2 + 6H \longrightarrow HO—C_6H_4—NH_2 + 2H_2O$$

252. Résines échangeuses d'ions. Tout comme les phénols, les diamines aromatiques, les aminophenols et les amines entrent facilement en réaction de polycondensation avec le formaldéhyde. En dosant convenablement les constituants et en maintenant un pH approprié, on obtient de hauts polymères à structure spatiale

réticulaire. Il s'agit généralement de matières vitreuses noires ou brun foncé insolubles dans l'eau et les autres solvants mais qui gonflent dans l'eau et les solutions de sels et d'acides. Etant donné que ces substances comportent des groupes polaires à caractère basique (—NH—, $—NH_2$), en gonflant dans l'eau elles forment un cation macromoléculaire insoluble et un ion OH^-. On peut donc les considérer comme des bases faibles à poids moléculaire élevé.

Une particularité de ces polymères est qu'ils entrent en réaction de substitution avec les solutions d'électrolytes en donnant des sels:

$$\left[-C_6H_2(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)(-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3)- \quad OH^- \right]_n + HCl \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \left[-C_6H_2(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)(-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3)- \quad Cl^- \right]_n + HOH$$

Le gonflement de la base de polymère dans les solutions aqueuses de sels accélère la diffusion des ions dans le polymère, ce qui active à son tour l'échange d'ions et entraîne dans la réaction tous les groupes basiques du polymère, malgré son insolubilité. En traitant le sel obtenu par l'eau, on régénère le composé initial.

L'aptitude des polymères à entrer en réaction réversible avec les électrolytes fait qu'on les utilise comme échangeurs d'ions pour débarrasser les solutions des anions qu'elles peuvent contenir. Les bases à poids moléculaire élevé ont reçu le nom de *résines échangeuses d'anions* ou *anionites*.

En condensant de l'acide *p*-phénolsulfonique avec du formaldéhyde, on obtient des thiopolyphénols:

$$\cdots-C_6H_2(OH)(SO_3H)-CH_2-C_6H_2(OH)(SO_3H)-CH_2-\cdots$$

Ce sont des acides à poids moléculaire élevé, insolubles dans l'eau mais y gonflant. Ces polymères absorbent aisément les cations des solutions aqueuses de sels:

$$\cdots-C_6H_2(OH)(SO_3H)-CH_2-C_6H_2(OH)(SO_3H)-CH_2-\cdots + n\overset{+}{Me}X^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \cdots-C_6H_2(OH)(SO_3Me)-CH_2-C_6H_2(OH)(SO_3Me)-CH_2-\cdots + nHX$$

Le traitement des sels polymères par les acides permet d'isoler à l'état pur les sels métalliques. Les hauts polymères comprenant des groupements d'ions à caractère acide ($-OH$, $-SO_3H$, $-COOH$) s'appellent *résines échangeuses de cations* ou *cationites.*

Ces résines ont de nombreux usages industriels. On les utilise pour séparer des substances aux compositions chimiques voisines, par exemple un mélange d'acides aminés, ou d'alcaloïdes, etc. D'autre part, elles facilitent l'extraction sélective d'acides ou de bases à partir des solutions de leurs mélanges.

L'industrie soviétique produit un grand nombre d'ionites artificiels divers (les cationites universelles CU-1 et CU-2 par exemple).

Les anionites et les cationites sont généralement caractérisées dar leur capacité d'échange (généralement exprimée en mg-Eq./ml), d'autant plus grande que l'ionite contient plus de groupements échangeurs d'ions (c'est-à-dire de groupements aminé, hydroxyle, sulfo, ou carboxyle).

Les particules d'ionite ont une structure poreuse. Pour choisir l'ionite appropriée, il faut en connaître la densité, le degré de gonflement, le taux d'échange statistique et global.

On a remarqué que les cations sont déplacés le plus facilement par les ions hydrogène et les anions par les ions OH^-. Aussi, pour obtenir la forme hydrogénée d'un carbonate, le traite-t-on par l'acide chlorhydrique dilué. Les anionites s'emploient sous forme de bases contenant des groupements OH qui s'obtiennent en traitant les résines par des solutions diluées de soude caustique.

253. Acides aminobenzoïques. Le plus important des trois acides aminobenzoïques possibles (d'après la théorie de la structure) est

l'*acide o-aminobenzoïque* ou *anthranilique*:

$$C_6H_4(NH_2)(COOH)\ (ortho)$$

L'acide anthranilique (Fus. 145°) a une saveur sucrée et est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. On l'emploie dans la fabrication de certains colorants (indigo) et de médicaments; son ester méthylique est utilisé en parfumerie.

Industriellement on le prépare par action d'hypochlorites sur le phtalimide en milieu alcalin. Il se forme d'abord le sel de l'acide aminophtalique, qui, par réaction d'Hoffmann (p. 339) donne le sel de l'acide anthranilique:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH + NaOH \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CONH_2}_{COONa}$$

$$C_6H_4\langle{}^{CONH_2}_{COONa} + 2NaOH + NaClO \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{COONa} + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O$$

L'*acide p-aminobenzoïque*:

$$C_6H_4(NH_2)(COOH)\ (para)$$

se présente sous forme de cristaux incolores (Fus. 187-188°). On le prépare à partir du toluène:

$$\underset{\text{toluène}}{C_6H_5CH_3} \xrightarrow{HNO_3} \underset{p\text{-nitrotoluène}}{CH_3C_6H_4NO_2} \xrightarrow{KMnO_4} \underset{\text{acide } p\text{-nitrobenzoïque}}{HOOC\,C_6H_4NO_2} \xrightarrow{6H} \underset{\text{acide } p\text{-aminobenzoïque}}{HOOC\,C_6H_4NH_2}$$

L'acide *p*-aminobenzoïque est à la base de la synthèse d'une série d'anesthésiques locaux: l'*anesthésine* (*p*-aminobenzoate

d'éthyle)

$$p\text{-}H_2N{-}C_6H_4{-}COOC_2H_5$$

et la *novocaïne* (ester de l'acide *p*-aminobenzoïque et de l'alcool diéthylaminoéthylique)

$$p\text{-}H_2N{-}C_6H_4{-}COOC_2H_4{-}N(C_2H_5)_2$$

Un dérivé de l'acide *p*-aminobenzoïque, l'acide *p*-aminosalicylique

$$NH_2{-}C_6H_3(OH){-}COOH$$

est utilisé sous le nom de « P.A.S. » comme médicament antituberculeux.

254. Phénylalanine. La phénylalanine

$$C_6H_5{-}CH_2{-}\overset{*}{C}H(NH_2){-}COOH$$

peut être considérée comme dérivé de l'alanine (p. 349) dont un hydrogène du carbone β est remplacé par un phényle.

La phénylalanine lévogyre (Fus. 280°) et la *p*-hydroxyphénylalanine, ou *tyrosine* $HO{-}C_6H_4{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$ (Fus. 316-320°) se forment lors de l'hydrolyse de presque toutes les matières protéiques. La thyroxine, l'un des dérivés de la tyrosine, a une grande importance:

$$HO{-}C_6H_2I_2{-}O{-}C_6H_2I_2{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$$

La thyroxine (Fus. 321°) fut extraite en 1919 de la glande thyroïde. C'est une hormone régulatrice des échanges dans l'organisme. Sa structure fut établie en 1926 par l'étude de ses produits de dissociation et par sa synthèse.

DÉRIVÉS DIAZOÏQUES

255. Préparation et structure des dérivés diazoïques. On obtient les dérivés diazoïques par action de l'acide nitreux sur les sels des amines * primaires aromatiques. Ainsi, à partir du chlorure d'aniline, on prépare un corps de composition $C_6H_5N_2Cl$, appelé chlorure de phényldiazonium, et à partir du nitrate d'aniline le nitrate de phényldiazonium $C_6H_5N_2NO_3$:

$$C_6H_5-\overset{+}{N}H_3\ \bar{Cl} + HO-N=O \rightarrow C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N\ \bar{Cl} + 2H_2O$$

chlorure de phényldiazonium

$$C_6H_5-\overset{+}{N}H_3\ \bar{O}-NO_2 + HO-N=O \rightarrow C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N\ \bar{O}-NO_2 + 2H_2O$$

nitrate
de phényldiazonium

Les dérivés diazoïques peuvent donc être considérés comme provenant de sels d'ammonium, un hydrogène y étant remplacé par un aryle, et les trois autres par des azotes. Ce dérivé de l'ammonium est appelé *diazonium*.

Les dérivés diazoïques, comme les sels d'ammonium, sont des corps salins dont la solution est presque entièrement dissociée en ions $C_6H_5\overset{+}{N}_2$ et $\bar{Cl}$, et présente, bien que l'un de ses ions soit un résidu acide, une réaction totalement neutre.

Si on traite la solution de chlorure de phényldiazonium par l'oxyde d'argent humide, un précipité caillebotté de chlorure d'argent se dépose; la solution acquiert ainsi une réaction fortement alcaline. L'hydroxyde de phényldiazonium formé, très instable.

* On effectue cette réaction en ajoutant au sel d'amine un acide minéral et une quantité équivalente de nitrite de sodium. L'action de l'acide sur ce dernier donne l'acide nitreux qui réagit ensuite avec le sel d'amine.

est une base d'une force égale à celle des alcalis caustiques (NaOH, KOH) :

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N\ Cl^- + AgOH \longrightarrow C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N\ \bar{O}H + AgCl$$

hydroxyde
de diazonium
(benzène diazohydroxyle)

La solution perd rapidement ses propriétés alcalines ce qui s'explique par le passage de l'hydroxyde de diazonium à l'état d'isomère de *diazohydrate* qui a les propriétés d'un acide faible:

$$C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N + \bar{O}H \rightleftarrows [C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N\ \bar{O}H] \rightleftarrows C_6H_5-N=N-OH \rightleftarrows C_6H_5N=N-O + \overset{+}{H}$$

Sous l'action d'alcalis, cette transformation s'accomplit très rapidement, provoquant la formation de sels de diazohydrates, diazoates:

$$C_6H_5-N=N-OH + KOH \longrightarrow C_6H_5-N=N-OK + H_2O$$

Par addition d'un excès d'acide minéral, les diazoates reforment des sels de diazonium.

Ceux-ci sont très instables, la plupart sont explosifs à l'état sec *; ils se décomposent facilement et participent à de nombreuses réactions. Ils permettent de préparer un grand nombre de corps très variés. Certaines réactions des dérivés diazoïques s'accompagnent d'un dégagement d'azote libre.

256. Réactions des dérivés diazoïques accompagnées d'un dégagement d'azote (diazoréactions).

1. Le chauffage de solutions aqueuses de sels de diazonium provoque l'élimination du résidu acide; le groupe $-\overset{+}{N}\equiv N$ est remplacé par un hydroxyle et il se forme un phénol:

$$C_6H_5\boxed{N_2}\ \boxed{Cl + H}OH \longrightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

2. En chauffant des diazoïques avec des alcools, on réalise simultanément deux réactions prédominant l'une ou l'autre selon les cas. Dans la première, la molécule d'alcool cède deux hydrogènes qui transforment le dérivé diazoïque en hydrocarbure aromatique, l'alcool s'oxydant en aldéhyde:

$$C_6H_5N_2Cl + CH_3CH_2OH \longrightarrow C_6H_6 + N_2 + CH_3CHO + HCl$$

* C'est pourquoi on utilise généralement des solutions aqueuses de sels de diazonium.

La seconde donne des éthers:

$$C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5OC_2H_5 + N_2 + HCl$$

3. En chauffant des solutions de diazoïques avec de l'iodure de potassium, on obtient des dérivés iodés dans le noyau:

$$C_6H_5N_2Cl + KI \longrightarrow C_6H_5I + N_2 + KCl$$

4. En chauffant des solutions de chlorures ou de bromures de diazonium en présence d'halogénures de cuivre monovalent correspondants (ou de poudre de cuivre), il se dégage de l'azote et l'halogène prend la place du groupe diazoïque:

$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{Cu_2Cl_2} C_6H_5Cl + N_2$$

5. Dans certaines conditions, l'action du cyanure de potassium sur les sels de diazonium, donne des nitriles. Ainsi, avec le chlorure de phényldiazonium obtient-on le nitrile benzoïque:

$$C_6H_5N_2Cl + KCN \longrightarrow C_6H_5CN + N_2 + KCl$$

6. Les dérivés diazoïques forment avec le chlorure mercurique des sels doubles qui, comme l'a montré A. Nesméianov, se décomposent en présence de cuivre finement divisé en donnant des composés organomercuriques:

$$C_6H_5N_2Cl \cdot HgCl_2 + Cu \longrightarrow C_6H_5HgCl + CuCl_2 + N_2$$

On peut obtenir de la même façon des dérivés aromatiques de l'antimoine et de l'étain (A. Nesméianov, K. Kotchechkov, O. Réoutov).

257. Synthèses réalisées à l'aide de diazoïques. En partant d'amines aromatiques, on peut effectuer la synthèse, grâce aux diazoïques, de nombreux dérivés du benzène qu'on ne peut obtenir par voie directe. En voici des exemples.

Synthèse du p-iodotoluène. La matière de base du *p*-iodotoluène est la *p*-toluidine:

$$C_6H_4\begin{cases} CH_3\,(1) \\ NH_2\,(4) \end{cases} \xrightarrow{\text{diazotation}} C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ N_2Cl \end{cases} \xrightarrow{+KI} \underset{p\text{-iodotoluène}}{C_6H_4\begin{cases} CH_3\,(1) \\ I\quad(4) \end{cases}} + N_2 + KCl$$

Synthèse du m-nitrophénol. La nitration directe ne donne pas de *m*-nitrophénol. On peut cependant l'obtenir par l'intermédiaire d'un dérivé diazoïque à partir de la *m*-nitraniline très facile à pré-

parer :

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2\ (1) \\ \diagdown NO_2\ (3) \end{matrix} \xrightarrow{\text{diazotation}} C_6H_4\begin{matrix} \diagup N_2OSO_3H \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} \xrightarrow[\text{ébullition}]{H_2O}$$

$$\longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup OH\ (1) \\ \diagdown NO_2\ (3) \end{matrix} + N_2 + H_2SO_4$$

Synthèse de l'acide orthotoluique. La matière de base est l'*o*-toluidine, préparée généralement à partir de l'*o*-nitrotoluène. Par diazotation de l'*o*-toluidine, on obtient le chlorure d'*o*-tolyldiazonium qui est décomposé par le cyanure de cuivre $Cu_2(CN)_2$ en solution de cyanure de potassium, formant un nitrile. Ce dernier peut être hydrolysé à chaud par l'acide chlorhydrique ou sulfurique :

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_3\ (1) \\ \diagdown NH_2\ (2) \end{matrix} \xrightarrow{\text{diazotation}} C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown N_2Cl \end{matrix} \xrightarrow{+Cu_2(CN)_2} C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_3\ (1) \\ \diagdown CN\ \ (2) \end{matrix} + N_2$$

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CN \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O(HCl)} C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$$

258. Réduction des diazoïques. Hydrazines. Par réduction, les dérivés diazoïques se transforment en dérivés de l'hydrazine $NH_2—NH_2$. Ainsi, par réduction du chlorure de phényldiazonium, obtient-on le chlorure de phénylhydrazine :

$$C_6H_5N_2Cl + 4H \longrightarrow C_6H_5—NH—NH_2 \cdot HCl$$

La phénylhydrazine forme des cristaux en paillettes (Fus. 23°; Eb. 241°) ; elle s'oxyde facilement, brunit à l'air et possède des propriétés basiques. Elle est utilisée pour l'étude des aldéhydes, des cétones et des sucres (formation de phénylhydrazones et d'osazones). On l'emploie pour la synthèse de nombreux corps très utilisés pratiquement, notamment l'antipyrine, l'amidopyrine, certains colorants.

Nous parlerons par la suite d'autres réactions des diazoïques, sans dégagement d'azote, au paragraphe concernant les colorants azoïques.

DÉRIVÉS ET COLORANTS AZOÏQUES

259. Dérivés azoïques. On appelle *dérivés azoïques les corps qui renferment un groupe « azo »* — N = N —, dont toutes les valences libres sont saturées par des radicaux hydrocarbures. L'azobenzène et le benzèneazotoluène en sont des exemples :

$$C_6H_5—N=N—C_6H_5$$

azobenzène

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4—CH_3$$

benzèneazotoluène

Les dérivés azoïques se préparent par réduction des dérivés nitrés. Ainsi, peut-on obtenir l'azobenzène en réduisant le nitrobenzène par le chlorure d'étain en présence d'un excès de potasse.

Dans la série aromatique, les propriétés des produits de réduction sont fonction du milieu, du réducteur, etc.

En milieu acide, la réduction s'effectue selon le schéma :

$$\underset{\text{nitrobenzène}}{C_6H_5NO_2} \xrightarrow[-H_2O]{H_2} \underset{\text{nitrosobenzène}}{C_6H_5N\dot{O}} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{phénylhydroxylamine}}{C_6H_5NHOH} \xrightarrow[-H_2O]{H_2} \underset{\text{aniline}}{C_6H_5NH_2}$$

En milieu neutre, la réduction ne donne que la phénylhydroxylamine. En milieu alcalin, il se forme, par action condensante des bases, des composés à deux noyaux avec déshydratation et établissement de la liaison azote-azote :

$$2C_6H_5NO_2 \xrightarrow{H_2} \underset{\text{nitrosobenzène}}{C_6H_5NO} + \underset{\text{phénylhydroxylamine}}{C_6H_5NHOH} \xrightarrow[-H_2O]{H_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{azoxybenzène}}{C_6H_5-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{+}{N}}=N-C_6H_5} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{azobenzène}}{C_6H_5-N=N-C_6H_5} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{hydrazobenzène}}{C_6H_5NH-NHC_6H_5}$$

Les produits finaux de la réduction des composés nitrés en milieu alcalin sont l'hydrazobenzène et en milieu acide l'amine primaire.

La *phénylhydroxylamine* C_6H_5-NHOH s'obtient par réduction du nitrobenzène par la limaille de zinc en solution de chlorure d'ammonium. Elle se présente sous forme d'aiguilles incolores (Fus. 81°). Pour sa transposition moléculaire, se reporter à la page 464.

Le *nitrosobenzène* C_6H_5-NO se prépare par oxydation de la phénylhydroxylamine à l'aide du mélange chromique. Il se présente également sous forme d'aiguilles incolores (Fus. 68°) ; à l'état fondu et en solution, il a une coloration bleu-vert. A l'état solide, il est dimérisé. Par fusion ou dissolution, il se dissocie en une forme monomère colorée.

L'*azoxybenzène* $C_6H_5-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{+}{N}}=N-C_6H_5$ se prépare généralement par ébullition du nitrobenzène avec le méthylate de sodium qui s'oxyde alors en formiate de sodium :

$$4C_6H_5NO_2+3CH_3ONa \longrightarrow 2C_6H_5-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{+}{N}}=N-C_6H_5+3HCOONa+3H_2O$$

L'azoxybenzène se présente sous forme d'aiguilles jaunâtres (Fus. 36°) La distillation en présence de limaille de fer le réduit en *azobenzène*.

L'*hydrazobenzène* $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$ est obtenu du nitrobenzène ou de l'azobenzène par la limaille de zinc et la potasse caustique. Il se présente sous forme de cristaux incolores (Fus. 131°). Sous l'action de réducteurs forts, il se transforme en aniline ; il s'oxyde facilement à l'air, en régénérant l'azobenzène. Pour la transposition benzidinique, se reporter à la page 482.

Les azoïques simples non substitués sont des corps rouges ou orangés. Ainsi l'*azobenzène* se présente sous forme de cristaux rouge-orangé (Fus. 68°). Les dérivés azoïques, bien qu'ils soient colorés, ne sont pas des colorants, car ils ne sont pas fixés par les tissus.

260. Dérivés aminoazoïques et hydroxyazoïques. Les dérivés aminés des composés azoïques sont appelés aminoazoïques. Citons:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4—NH_2$$
aminoazobenzène

$$C_6H_5—N=N—C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$
diaminoazobenzène

Les dérivés hydroxylés des azoïques sont dits hydroxyazoïques (ou azophénols). Citons par exemple:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4—OH$$
hydroxyazobenzène (ou phénolazobenzène)

$$C_6H_5—N=N—C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$
dihydroxyazobenzène (ou diphénolazobenzène)

Comme le montrent ces formules, les aminoazoïques renferment un groupe aminé, ils forment donc des sels avec les acides. Les hydroxyazoïques ont un hydroxyle dans le noyau, ce sont des phénols et ils peuvent donc former des sels avec les alcalis. Ces sels sont solubles dans l'eau. A l'état de sels, les aminoazoïques et les azophénols sont très utilisés comme matières colorantes. Les colorants de ce type sont appelés *colorants azoïques*. Citons-en deux particulièrement simples: le chlorure de *n*-aminoazobenzène ou *jaune d'aniline*

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4—NH_2\cdot HCl$$

et le chlorure de 2,4-diaminoazobenzène ou *chrysoïdine*

$$C_6H_5—N=N—C_6H_3(NH_2)—NH_2\cdot HCl$$

Chez certains colorants azoïques plus complexes, les hydrogènes du groupe aminé sont remplacés par des radicaux hydrocarbures, le *p*-diméthylaminoazobenzène par exemple:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4—N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

dont le chlorure est un colorant jaune; d'autres composés renferment un groupe sulfoné, notamment l'acide diméthylaminoazobenzènesulfonique:

$$HOO_2S—C_6H_4—N=N—C_6H_4—N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

appelé *hélianthine* ou *méthylorange* *.

---

* L'indicateur utilisé en chimie analytique est le sel de sodium de cet acide sulfonique.

261. Préparation des colorants azoïques. Les aminoazoïques s'obtiennent à partir de dérivés diazoïques et d'amines aromatiques. L'action des chlorures de diazonium sur une amine tertiaire forme HCl à partir du chlore et d'un hydrogène du noyau benzénique de l'amine, les résidus de diazonium et d'amine se combinant pour donner un aminoazoïque:

$$C_6H_5-N_2-\boxed{Cl+H}-C_6H_4-N(CH_3)_2 \longrightarrow$$

chlorure de phényldiazonium — diméthylaniline

$$\longrightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2+HCl$$

diméthylaminoazobenzène

Les hydroxyazoïques s'obtiennent par action des sels de diazonium sur les phénols:

$$C_6H_5-N_2-\boxed{Cl+H}-C_6H_4-OH \longrightarrow$$

chlorure de phényldiazonium — phénol

$$\longrightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH+HCl$$

hydroxyazobenzène

L'interaction des sels de diazonium avec les amines (ou les phénols) peut se dérouler en milieu alcalin ou faiblement acide. On effectue ces réactions en présence de soude caustique ou d'hydrogénocarbonate de sodium qui neutralisent l'acide chlorhydrique formé ou bien d'acétate de sodium qui donne du chlorure de sodium et de l'acide acétique avec l'acide chlorhydrique. L'addition d'acétate de sodium à la solution donne de l'acide acétique faible au lieu de l'acide chlorhydrique fort.

La réaction de préparation des dérivés azoïques à partir d'un dérivé diazoïque et d'une amine (ou d'un phénol) en phase vapeur est appelée *copulation azoïque.*

Comme le montrent les formules développées du diméthylaminobenzène et de l'hydroxyazobenzène, le groupe aminé et l'hydroxyle se trouvent en *para* du groupe azoïque. Il s'agit là d'une règle générale; lors de la réaction des sels de diazonium avec les phénols et les amines, c'est sur l'hydrogène en *para* du groupe aminé ou de l'hydroxyle que porte la substitution dans la plupart des cas. Si la position *para* est occupée par un groupe quelconque, la substitution affecte l'hydrogène situé en *ortho.*

La structure des colorants azoïques est établie par l'identification des amines formées lors de la réduction de ces colorants qui rompt

la liaison entre les azotes, chacun d'eux formant un groupe aminé:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2+4H \rightarrow$$

aminoazobenzène

$$\rightarrow C_6H_5-NH_2+H_2N-C_6H_4-NH_2$$

aniline p-phénylènediamine

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH+4H \rightarrow$$

hydroxyazobenzène

$$\rightarrow C_6H_5-NH_2+H_2N-C_6H_4-OH$$

aniline p-aminophénol

Les colorants azoïques sont surtout utilisés pour teindre les fibres textiles. Le *méthylorange* (*hélianthine*) est de plus un indicateur en chimie analytique.

Le méthylorange, acide diméthylaminoazobenzènesulfonique

$$HOO_2S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

se prépare par diazotation de l'acide sulfanilique et copulation du diazoïque obtenu avec la diméthylaniline:

$$\bar{O}O_2S-C_6H_4-\overset{+}{N}H_3+HNO_2 \rightarrow \bar{O}O_2S-C_6H_4-\overset{+}{N}_2+2H_2O$$

sel interne de sulfophényldiazonium

$$\bar{O}O_2S-C_6H_4-\overset{+}{N}_2+C_6H_5-N(CH_3)_2+NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow NaOO_2S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2+H_2O$$

La structure du *streptocide rouge* (*prontosil* ou *rouge rubiazol*-I) se traduit par la formule:

$$H_2N-C_6H_3(NH_2)-N=N-C_6H_4-SO_2-NH_2$$

On le prépare par copulation de l'amide de l'acide sulfanilique diazotée avec la *m*-phénylènediamine. Le streptocide rouge fut le premier moyen de lutte efficace contre les maladies provoquées par les coques pathogènes. Son activité contre l'infection streptococcique, découverte en 1935 par le bactériologue Domagk, fut très vite massivement employée.

L'amide de l'acide sulfanilique (sulfanilamide)

$$NH_2-C_6H_4-SO_2-NH_2$$

est appelé *streptocide blanc* (*prontosil blanc*).

Gerhard Domagk * étudia durant plusieurs années l'action sur les streptocoques de différents composés décrits antérieurement ou synthétisés pour la première fois par ses collaborateurs. Bien que certains de ces composés se révèlent très actifs, on ne peut, pour diverses raisons, les utiliser pour soigner les streptococcies. Les uns, tels la série des composés de l'or, provoquent des phénomènes d'intoxication générale de l'organisme; d'autres (certains dérivés de la quinine), actifs en application locale, se révèlent sans action sur une infection streptococcique généralisée; d'autres encore ne manifestent leur action qu'*in vitro* (hors de l'organisme vivant) et n'agissent pas sur les streptocoques *in vivo* (dans l'organisme vivant). Cette dernière particularité connu depuis 1913 s'applique à de nombreux colorants azoïques. Domagk n'obtint des résultats qu'avec les colorants azoïques, le prontosil rouge notamment, renfermant un groupe sulfonamide SO_2NH_2. A la différence des autres colorants azoïques, ces corps ne sont actifs qu'*in vivo* et non *in vitro*. L'activité antistreptococcique des colorants azoïques est donc le fait du groupe sulfonamide.

On a rapidement pu prouver que l'agent actif contre les streptocoques était un des produits de dissociation du prontosil rouge dans l'organisme, le sulfanilamide, synthétisé dès 1908.

Le sulfanilamide (prontosil blanc), comme le prontosil rouge, est utilisé pour soigner l'érysipèle, l'angine aiguë et ses complications, la méningite et d'autres maladies à streptocoques. Le streptocide est utilisé avec succès non seulement pour combattre les infections généralisées, mais comme agent local pour les plaies et les brûlures suppurantes.

La découverte de l'activité antimicrobienne du sulfanilamide fut le point de départ de la synthèse de nouveaux bactéricides renfermant un groupe sulfonamide (les sulfamides); en cinq ans, on fit la synthèse de 3000 de ces corps environ parmi lesquels la sulfidine (p. 570) et le sulfathiazole (p. 559) se trouvent étroitement liés au prontosil blanc.

262. Colorants et teinture. Les aminoazoïques et les hydroxyazoïques sont des colorants comme on l'a déjà vu. On nomme colorants des corps capables de teindre des tissus de telle sorte que la couleur ne puisse être éliminée par frottement ou lavage. Il faut distinguer un corps coloré d'un colorant; ainsi l'azobenzène, bien que de couleur rouge-orangé, n'est pas un colorant car il est incapable de teindre les fibres.

La question s'est naturellement posée de déterminer ce qui provoquerait l'apparition de la couleur chez un corps, et les conditions que devaient remplir les corps colorés pour être des colorants.

Certains corps absorbent très régulièrement les rayons de toutes couleurs. Si on envoie sur un tel corps un faisceau de lumière blanche, cette dernière, en le

* Prix Nobel de médecine, 1935. (*N.d.R.*)

traversant, ne perd qu'une partie de son intensité, mais reste blanche. Ces corps sont incolores. Les corps colorés absorbent en les sélectionnant les rayons de certaines couleurs, c'est-à-dire d'une longueur d'onde déterminée; ils effectuent une absorption sélective. Dirigeons sur un tel corps (ou sur sa solution) un faisceau de lumière blanche et ne considérons que le phénomène seul d'absorption de la lumière. Les rayons qui traversent le corps ne sont plus blancs mais acquièrent la couleur que l'on obtient en mélangeant toutes les couleurs du spectre solaire, sauf celles qui sont absorbées. Ainsi, si le corps absorbe les rayons bleu-vert, les rayons qui traversent la substance seront colorés en rouge, la couleur rouge étant obtenue par le mélange de toutes les couleurs du spectre solaire, excepté le bleu-vert. Certains corps ne sont doués d'absorption sélective que dans la bande ultraviolette du spectre. Ces corps, pratiquement incolores, sont (rigoureusement parlant) cependant « colorés ». Du point de vue pratique, on ne considère comme colorés que les corps qui sont doués d'absorption sélective dans le domaine visible.

D'après la *théorie des chromophores* de Witt, la couleur des composés organiques résulte de la présence simultanée dans la molécule de colorants de deux groupes particuliers: les chromophores et les auxochromes.

Les *chromophores* (« porteurs de couleur ») sont des groupements atomiques aptes à absorber la lumière d'une longueur d'onde déterminée. La présence d'atomes non saturés et de doubles liaisons est une particularité caractéristique de leur structure. Les chromophores les plus puissants sont: le groupe nitro $-NO_2$, le groupe nitroso $-N=O$, le groupe azo $-N=N-$. Le groupe carbonyle $>C=O$ est un chromophore relativement faible. La double liaison $>C=C<$ est un chromophore encore plus faible mais très important cependant.

La théorie de la coloration des composés organiques conduit à la notion de chromophores complexes. Les systèmes chromophores complexes les plus importants sont du type des systèmes à doubles liaisons conjuguées de structure acyclique ou cyclique. En fonction de l'allongement de la chaîne conjuguée, le spectre d'absorption se déplace de l'ultraviolet (petites longueurs d'onde) jusqu'au rouge (grandes longueurs d'onde) *. Citons quelques hydrocarbures colorés: le carotène orangé; le lycopène rouge-orangé (p. 527), le diphénylhexadécaoctane $C_6H_5-(CH=CH)_8-C_6H_5$ rouge cuivré.

Le noyau benzénique et les hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés sont des systèmes chromophores complexes d'une grande importance dans la chimie des colorants. Le benzène et le naphtalène sont incolores, mais combinés à d'autres chromophores ils forment des corps colorés.

* Il s'agit de l'*effet « bathochrome »* (approfondissement de la couleur) par opposition à l'*effet « hypsochrome »* (élévation de la couleur). (*N.d.T.*)

Un type de systèmes chromophores complexes important est représenté par les groupements paraquinonique (I) et orthoquinonique (II). On les trouve notamment dans la *p*-benzoquinone (III) et l'*o*-benzoquinone (IV) :

systèmes chromophores *p*- et *o*-quinoniques (I) (II) — *p*-benzoquinone (jaune) (III) — *o*-benzoquinone (rouge) (IV)

Pour transformer un corps coloré en colorant, il faut introduire dans sa molécule, en plus des chromophores, des groupes auxiliaires, *auxochromes* (« amplificateurs de couleur »), qui favorisent l'« approfondissement » de la couleur (en déplaçant la bande d'absorption de l'ultraviolet vers le rouge). On observe alors l'apparition d'une affinité pour les fibres. Il est nécessaire cependant de bien différencier l'influence des groupes sur la coloration même, d'une part, et sur l'affinité pour la fibre (aptitude à teindre la fibre), d'autre part, qui dépend de plusieurs paramètres. Les auxochromes types sont : les groupes $-NH_2$, $-OH$, $-N(CH_3)_2$. Les groupes acides $-SO_3H$, $-COOH$ ne sont pas actuellement considérés comme des auxochromes. Ils n'exercent qu'une faible influence sur la couleur, mais ils ont une grande importance en teinture car ils confèrent aux colorants la solubilité dans l'eau et l'affinité pour les fibres de laine et de soie.

Certains colorants, appelés *substantifs* * (ou *directs*), teignent directement le coton en solution aqueuse.

Pour teindre les tissus par certains colorants (dits *pour mordants*), il faut l'imprégner préalablement avec une substance formant avec un colorant un composé insoluble qui favorise sa fixation sur le tissu.

Les corps qui servent à fixer le colorant sur la fibre sont nommés *mordants*. Comme tels, on utilise l'acétate d'aluminium, les sels d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre, des composés de l'étain et le tannin. Pour teindre les tissus, on les plonge dans une solution de mordant puis on les soumet à l'action de la vapeur à haute température. On hydrolyse ainsi le corps utilisé comme mordant. L'hydroxyde métallique obtenu se fixe à l'état finement divisé sur les fibres du tissu ; en se combinant avec cet hydroxyde, le colorant forme

* Le premier colorant substantif a été préparé et utilisé en 1883 par O. Miller et S. Prokhorov à la manufacture « Triokhgornaïa » de Moscou. Ce colorant était obtenu par oxydation du sulfocyanure de potassium au moyen du sel de Berthollet. On l'appela « canarine » car il teignait les tissus en jaune canari.

une laque insoluble. En utilisant différents mordants, on peut teindre un tissu en différentes couleurs avec un même colorant.

263. Colorants naturels et artificiels. Autrefois, les colorants organiques étaient exclusivement tirés de plantes et d'animaux. Des racines d'une plante, la garance, on extrayait l'alizarine utilisée depuis des temps immémoriaux pour la teinture d'Andrinople; des plantes indigofères, on tirait le bleu indigo; des insectes séchés vivant sur certaines espèces de cactus on obtenait le rouge carmin. Le célèbre « pourpre antique », qui servait à teindre les manteaux des empereurs et les vêtements précieux, était extrait d'une espèce de mollusque vivant sur les rives de la Méditerranée (murex), lequel sécrétait une substance incolore (murexide) qui s'oxydait à la lumière par l'oxygène de l'air et se transformait en colorant. La structure de ce colorant fut établie en 1909-1911 par Friedlander (p. 558).

Le premier colorant artificiel (mauvéine) fut préparé en Angleterre, en 1856, par V. Perkin qui l'obtint fortuitement en oxydant de l'aniline impure. On prépara rapidement, à l'échelle industrielle, une série d'autres colorants dont l'alizarine et l'indigo.

On a obtenu également plusieurs centaines de colorants n'existant pas à l'état naturel. Actuellement, ces colorants synthétiques ont presque entièrement supplanté les colorants naturels.

Les premières synthèses des colorants eurent un caractère fortuit; ce n'est qu'après la création de la théorie de la structure de Boutlérov, l'établissement de la formule du benzène et la découverte de la structure et des moyens de synthèse des matières colorantes que la fabrication des colorants artificiels acquit une véritable base scientifique.

On a déjà synthétisé des milliers de colorants appartenant à diverses classes de composés. La difficulté de leur classification et de leur nomenclature est liée à la diversité de leur composition chimique, aux procédés de leur préparation et à leur destination ainsi qu'au fait que les firmes étrangères mettant en vente tel ou tel colorant lui donnent souvent un nom arbitraire sans aucun rapport avec sa composition ou sa structure.

Deux systèmes de classification de colorants sont actuellement en vigueur: l'un chimique, l'autre technique.

La *classification chimique des colorants* est basée sur la structure, les propriétés chimiques et la présence de groupements chromophores communs, tels les colorants nitrés (chromophore: groupement nitro), les colorants nitrosés (chromophore: groupement nitroso), les colorants azoïques, les colorants d'arylméthane, les colorants indigoïdes, etc.

La classification chimique est surtout commode pour l'étude

de la chimie des colorants, la mise au point de méthodes rationnelles d'obtention et la recherche de nouveaux colorants.

La *classification technique* divise les colorants suivant l'usage auquel ils sont destinés et leur mode d'emploi. C'est ainsi que sont rassemblés au sein d'un même groupe les colorants acides qui teignent la laine en bain acide, bien que du point de vue chimique il s'agisse de substances très diverses (colorants azoïques simples ou complexes, colorants de triphénylméthane, colorants anthraquinoniques, etc.).

D'après cette classification, on distingue les *colorants* (*substantifs directs*) qui teignent les fibres de cellulose au bain neutre ; les *colorants au soufre* qui teignent les fibres de cellulose au bain de sulfure de sodium ; les *colorants acides* qui teignent la laine et la soie au bain acide, les *colorants pour mordants* qui teignent la laine comme les colorants acides mais après mordançage, au chrome par exemple ; les *colorants de cuve* qui teignent les fibres de cellulose en milieu légèrement alcalin : ils sont réduits en substances incolores (appelées *leucodérivés*), lesquelles en s'oxydant régénèrent le colorant sur la fibre ; les pigments et les laques insolubles dans l'eau, souvent utilisés sous forme de sels (en polygraphie par exemple).

Une *nomenclature rationnelle* des colorants conforme à leur classification technique a été adoptée en U.R.S.S. Le premier mot de l'appellation du colorant indique à quel groupe il appartient, le second sa couleur, les lettres suivantes précisent la nuance ou les conditions d'emploi spéciales. L'appellation « Direct rouge J.C. », par exemple, signifie que le colorant est destiné à la teinture de tissus de coton ou de viscose mordancés aux sels de chrome en rouge à nuance jaunâtre.

Seuls ont été conservés les noms d'origine certains colorants employés sur le marché international (indigo, thio-indigo, fuchsine, chrysoïdine, rouge congo, etc.).

CHAPITRE XIX

COMPOSÉS AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

On appelle *composés aromatiques polycycliques les corps dont les molécules renferment deux ou plusieurs noyaux benzéniques.*

On distingue deux types de composés benzéniques polycycliques. Dans l'un, les cycles benzéniques sont liés directement ou par des carbones; dans l'autre, ils sont accolés de telle sorte que plusieurs atomes de carbone soient communs.

COMPOSÉS RENFERMANT DES NOYAUX BENZÉNIQUES LIÉS DIRECTEMENT OU PAR LE CARBONE

264. Diphényle. Benzidine. Le plus simple des composés dans lesquels les noyaux benzéniques sont directement liés l'un à l'autre est le *diphényle* $C_6H_5 - C_6H_5$ (Fus. 70°). Sa molécule est formée de deux noyaux benzéniques directement soudés.

La structure du diphényle est confirmée par son procédé de préparation, action du sodium métallique sur le bromobenzène.

—Br + 2Na + Br— → + 2NaBr

bromobenzène bromobenzène diphényle

Les deux noyaux benzéniques du diphényle conservent intégralement leurs propriétés.

Le plus important des dérivés du diphényle est la *benzidine*

NH_2— —NH_2

préparée pour la première fois en 1845 par N. Zinine.

Comme le montre la formule, la benzidine est la diamine de diphényle; les groupes aminés se trouvent en *para* vis-à-vis de la liaison joignant les noyaux benzéniques.

On prépare la benzidine par action des acides minéraux forts sur l'hydrazobenzène. Au cours de cette réaction, les atomes d'hydrogène en *para* des groupes NH sont transférés sur l'azote. Chaque

groupe NH forme un groupe NH_2, la liaison entre les atomes d'azote se rompt et les noyaux benzéniques se soudent:

$$H-C_6H_4-NH-NH-C_6H_4-H \rightarrow NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$$

hydrazobenzène benzidine

Cette transformation s'appelle « transposition benzidinique ».

Comme toute amine aromatique primaire, la benzidine se diazote sous l'action de l'acide nitreux et se transforme en dérivé diazoïque:

$$ClN_2-C_6H_4-C_6H_4-N_2Cl$$

Avec les phénols et les amines ce dérivé diazoïque forme des corps renfermant deux groupes azo, corps qui sont des colorants substantifs importants, car ils teignent directement (sans mordants) les tissus de coton. Le *rouge congo* est un exemple de colorant de ce type. On l'obtient à partir de la benzidine diazotée et de l'acide naphthionique (p. 495):

$$C_{10}H_5(NH_2)(SO_2OH)-H+ClN_2-C_6H_4-C_6H_4-N_2Cl+H-C_{10}H_5(NH_2)(SO_2OH) \rightarrow$$

$$\rightarrow C_{10}H_5(NH_2)(SO_2OH)-N=N-C_6H_4-C_6H_4-N=N-C_{10}H_5(NH_2)(SO_2OH) + 2HCl$$

Son sel de sodium est également un colorant.

Sous l'action des acides minéraux, le rouge congo passe sous forme acide et devient bleu foncé.

Le virage du rouge congo exige un pH plus élevé que celui du méthylorange. On utilise donc le rouge congo comme indicateur d'acides forts (minéraux). La valeur de pH de ces acides, même en solutions très diluées, est suffisante pour provoquer le virage de cet indicateur du rouge au violet, alors que les acides organiques (acétique) ne font virer le rouge congo au bleu foncé que si leur concentration est forte.

265. Triphénylméthane et ses dérivés. Le diphénylméthane, le triphénylméthane et le tétraphénylméthane sont les plus simples

des composés renfermant des noyaux benzéniques liés par des carbones.

On peut considérer ces hydrocarbures comme des dérivés du méthane dans lequel deux ou plusieurs hydrogènes sont remplacés par des groupes phényles.

Les propriétés physiques des dérivés phényliques du méthane, dont le toluène, sont données au *Tableau 24*.

Tableau 24

Propriétés physiques des dérivés phényliques

Nom	Formule	Fus. °C	Eb. °C
Toluène	$(C_6H_5)CH_3$	—95	110,6
Diphénylméthane	$(C_6H_5)_2CH_2$	26	262
Triphénylméthane	$(C_6H_5)_3CH$	92,5	359
Tétraphénylméthane . . .	$(C_6H_5)_4C$	285	431

Le plus important de ces composés est le *triphénylméthane* avec ses dérivés:

$$(C_6H_5)_3C{-}H \quad \text{ou} \quad C_6H_5{-}\overset{C_6H_5}{\underset{C_6H_5}{C}}{-}H$$

thriphénylméthane

On peut le préparer par action du benzène sur le chloroforme en présence de chlorure d'aluminium anhydre:

$$3\,C_6H_5{-}H + Cl_3C{-}H \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3C{-}H + 3HCl$$

Si on remplace le chloroforme par du tétrachlorure de carbone, on obtient le triphénylchlorométhane:

$$3\,C_6H_5{-}H + Cl_3C{-}Cl \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3C{-}Cl + 3HCl$$

Le *triphénylchlorométhane*, corps cristallisé incolore (Fus. 113°), s'hydrolyse facilement en donnant du triphénylcarbinol :

$$(C_6H_5)_3CCl + H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_3COH + HCl$$

Le *triphénylcarbinol* peut être également préparé par action du bromure de phénylmagnésium sur la benzophénone :

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\rangle CO + C_6H_5MgBr \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} C_6H_5 \\ OMgBr \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} (C_6H_5)_3COH + Mg(OH)Br$$

C'est un corps cristallisé incolore (Fus. 162,5°). Son hydroxyle s'échange aisément avec un halogène. Ainsi, lorsqu'on envoie HCl sec dans du triphénylcarbinol en solution chloroformique, on obtient du triphénylchlorométhane :

$$(C_6H_5)_3C{-}OH + HCl \longrightarrow (C_6H_5)_3CCl + H_2O$$

Le triphénylcarbinol et ses dérivés ont des propriétés basiques ; ils se dissolvent dans les acides minéraux concentrés en formant des sels fortement colorés. Ainsi, lorsqu'on dissout le triphénylcarbinol dans l'acide sulfurique concentré, on obtient une solution jaune :

$$(C_6H_5)_3C{-}OH + H_2SO_4 \longrightarrow [(C_6H_5)_3C]^+ + HSO_4^- + H_2O$$

Cependant, ce sel coloré est facilement décomposé par l'eau avec précipitation de triphénylcarbinol incolore.

Dans ce cas, comme dans beaucoup d'autres, l'apparition de la couleur est liée à la variation de structure de la molécule.

266. Colorants de la série du triphénylméthane (structure et propriétés). Du triphénylméthane on tire une série de colorants dont les phtaléines (p. 445).

Parmi ces colorants, les dérivés aminés, tant du triphénylméthane lui-même que de ses homologues, sont particulièrement importants. Nous allons exposer les caractéristiques des corps de ce groupe par l'exemple de certains dérivés du triaminotriphénylméthane et du triaminodiphényltolylméthane.

On peut considérer le premier de ces corps comme un dérivé du triphénylméthane dans lequel l'hydrogène en *para* de chaque noyau benzénique a été remplacé par un groupe aminé :

$$H{-}C(C_6H_4{-}NH_2)_3$$

triaminotriphénylméthane

Le second est l'homologue immédiat du précédent, portant un groupe méthyle en *ortho* du groupe aminé :

$$H-C\begin{cases} -C_6H_3(CH_3)-NH_2 \\ -C_6H_4-NH_2 \\ -C_6H_4-NH_2 \end{cases}$$

triaminodiphényltolylméthane

Rappelons que seules peuvent former des colorants les amines renfermant au moins deux groupes aminés, lesquels sont situés en *para* du carbone méthanique.

Les amines de la série du triphénylméthane sont des corps incolores, appelés « leucobases de colorants ». Par oxydation, elles donnent facilement des dérivés hydroxylés. Ainsi obtient-on, à partir du triaminotriphénylméthane, le triaminotriphénylcarbinol ou *pararosaniline*.

L'oxydation du triaminodiphényltolylméthane donne la *rosaniline* :

$$HO-C\begin{cases} C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \end{cases} \qquad HO-C\begin{cases} C_6H_3\begin{cases} NH_2\ (1) \\ CH_3\ (2) \end{cases} \\ C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \end{cases}$$

pararosaniline — rosaniline

Ces dérivés hydroxylés sont appelés *pseudobases de colorants*.

Traités par des acides, ils participent à la réaction suivante :

$$\begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!>C_6H_3\diagdown\!\!\!\!\begin{matrix} \\ C \end{matrix}\!\!\diagup C_6H_4-NH_2 \qquad NH_2-C_6H_4\diagup C \diagdown \boxed{OH+H}-Cl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!>C_6H_3\diagdown \atop NH_2-C_6H_4\diagup\right. C=\left\langle\bigcirc\right\rangle=\overset{+}{N}H_2\Big]Cl^- + H_2O$$

fuchsine

Une molécule d'eau est ainsi éliminée et l'un des cycles benzéniques acquiert une structure quinonique *. On obtient des corps du type de sels doués de propriétés colorantes.

* Le problème de la transcription exacte des formules développées de ces colorants n'est pas définitivement résolu.

Ainsi, à partir de la rosaniline, il se forme la *fuchsine*, et à partir de la pararosaniline la *parafuchsine*

$$\left[\begin{matrix} NH_2-C_6H_4\diagdown \\ \qquad\qquad C=\langle\!=\!=\!\rangle=\overset{+}{N}H_2 \\ NH_2-C_6H_4\diagup \end{matrix}\right] Cl^-$$

parafuchsine

Ces colorants ne doivent pas être considérés comme les sels des corps dont ils proviennent sous l'action des acides. Les dérivés hydroxylés sont donc des pseudobases et non des bases réelles de colorants.

L'action des alcalis sur ces colorants donne d'abord des bases réelles colorées telles que

$$\left[\begin{matrix} NH_2-C_6H_4\diagdown \\ \qquad\qquad C=\langle\!=\!=\!\rangle=\overset{+}{N}H_2 \\ NH_2-C_6H_4\diagup \end{matrix}\right] OH^-$$

base réelle

qui se transforment très rapidement en pseudobases incolores. Par réduction, les colorants du triphénylméthane se transforment en leucobases incolores.

Les transformations de ces colorants sous l'action des acides et des bases ainsi que par réduction peuvent être chématisées ainsi:

$$\left[\begin{matrix} NH_2C_6H_4\diagdown \\ \qquad\qquad C=\langle\!=\!=\!\rangle=\overset{+}{N}H_2 \\ NH_2C_6H_4\diagup \end{matrix}\right] \overset{-}{Cl}$$

colorant

réduction → leucobase

alcalinisation → base

$$\begin{matrix} NH_2C_6H_4\diagdown \\ \qquad\qquad CH-\langle\!=\!=\!\rangle-NH_2 \\ NH_2C_6H_4\diagup \end{matrix}$$

leucobase

acidification (pseudobase → colorant)

$$\left[\begin{matrix} NH_2C_6H_4\diagdown \\ \qquad\qquad C=\langle\!=\!=\!\rangle=\overset{+}{N}H_2 \\ NH_2C_6H_4\diagup \end{matrix}\right] OH$$

base

oxydation (leucobase → pseudobase)

transposition (base → pseudobase)

$$\begin{matrix} NH_2C_6H_4\diagdown \\ \qquad\qquad C-\langle\!=\!=\!\rangle-NH_2 \\ NH_2C_6H_4\diagup\ \ | \\ \qquad\qquad OH \end{matrix}$$

pseudobase

267. Obtention des colorants du triphénylméthane. Les colorants du triphénylméthane sont préparés par deux procédés : 1) oxydation des dérivés aromatiqus monocycliques ; 2) condensation avec les dérivés du diphénylméthane. Par le premier, on obtient la fuchsine, la parafuchsine et le vert malachite, par le second le violet cristallisé.

La *fuchsine* peut être préparée par oxydation d'un mélange d'aniline, d'*o*- et de *p*-toluidine, le carbone méthanique se formant à partir du groupe CH_3 de la molécule de *p*-toluidine :

$$\begin{matrix} H_2N-C_6H_4-H \\ H_2N-C_6H_3(CH_3)-H \end{matrix} + CH_3-C_6H_4-NH_2 + 1^1/_2O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} H_2N-C_6H_4 \\ H_2N-C_6H_3(CH_3) \end{matrix} > \underset{OH}{\underset{|}{C}}-C_6H_4-NH_2 + 2H_2O$$

On obtient ainsi la rosaniline qui se transforme en fuchsine sous l'action de HCl.

La *parafuchsine* est obtenue par oxydation d'un mélange de *p*-toluidine et d'aniline :

$$\begin{matrix} H_2N-C_6H_4-H \\ H_2N-C_6H_4-H \end{matrix} + CH_3-C_6H_4-NH_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} H_2N-C_6H_4 \\ H_2N-C_6H_4 \end{matrix} > \underset{OH}{\underset{|}{C}}-C_6H_4-NH_2 + 2H_2O$$

La pararosaniline se transforme en parafuchsine sous l'action de HCl.

La fuchsine forme des cristaux légèrement verdâtres ; sa solution aqueuse est rouge vif. Additionnée d'un excès de HCl concentré, elle prend une couleur jaune orangé, la dilution par l'eau faisant réapparaître la couleur rouge.

En introduisant des groupes méthyles dans les molécules de fuchsine et de parafuchsine, on obtient des colorants violets, l'introduction de groupes phényles donnant des colorants bleu foncé.

268. Radicaux libres. En 1900, Gomberg obtint l'hexaphényléthane en traitant le bromure de triphénylméthyle par la poudre

d'argent ou la limaille de zinc, en l'absence totale d'air:

$$(C_6H_5)_3C-\boxed{Br+2Ag+Br}-C(C_6H_5)_3 \rightarrow (C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3+2AgBr$$

hexaphényléthane

L'hexaphényléthane est un corps cristallisé incolore donnant une solution jaune par dissolution, notamment dans le benzène. Cette solution est extrêmement oxydable et réagit instantanément avec le brome et l'iode formant ainsi $(C_6H_5)_3CBr$ et $(C_6H_5)_3CI$. Aucune de ces réactions n'est caractéristique des hydrocarbures classiques. Des recherches ultérieures montrèrent qu'il existe en solution un radical libre, le triphénylméthyle

$$(C_6H_5)_3C\bullet \quad \text{ou} \quad (C_6H_5)_3C\bullet$$

dans lequel l'atome de carbone central (marqué par un point) est trivalent.

En solution, on observe l'équilibre:

$$(C_6H_5)_3C+C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C\bullet$$

L'hexaphényléthane se dissocie donc en deux radicaux libres, ce qui est prouvé par la détermination de la masse moléculaire de l'hexaphényléthane, dans le naphtalène fondu à 80°, qui est de 486, celle du triphénylméthyle étant 243. La valeur de la masse moléculaire trouvée expérimentalement correspond à une teneur en solution de 30% d'hexaphényléthane dissocié. L'élévation de la température augmente le pourcentage de triphénylméthyle en solution.

On a obtenu également d'autres corps qui se décomposent en radicaux renfermant un carbone trivalent. Certains, à température ambiante, se décomposent totalement en radicaux, leurs carbones trivalents étant liés à des groupes de masse moléculaire importante. En 1929, Paneth et Hofeditz montrèrent en décomposant du plomb

tétraméthyle à chaud, l'existence, qui ne dure que quelques millièmes de seconde, du radical méthylique libre:

$$Pb(CH_3)_4 \rightleftarrows Pb + 4CH_3$$

Pour déceler les radicaux libres légers, Paneth et Hofeditz élaborèrent la méthode des miroirs: on envoie dans l'appareil (fig. 66) un courant d'hydrogène (ou d'azote) sous 1-2 mm de pression qui se sature en vapeurs de plomb tétraméthyle lors de la traversée de l'éprouvette *1* contenant $Pb(CH_3)_4$ réfrigéré par de la neige carbonique.

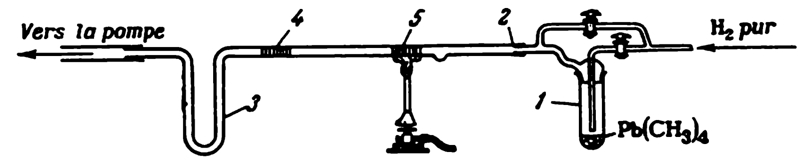


Fig. 66. Appareil de préparation de radicaux alcoyliques libres:
1 — éprouvette; *2* — tube de quartz; *3* — piège; *4* — miroir de plomb; *5* — zone du tube chauffée

Puis le gaz parcourt un long tube de quartz *2*, et on fait le vide par l'intermédiaire du piège *3* plongé dans l'air liquide. Par chauffage local de la zone *4*, on obtient d'abord un miroir de plomb; on chauffe ensuite le tube en un second point *5*, plus proche de l'arrivée des gaz, la zone *4* se refroidissant. On observe alors, dans la zone *5*, le dépôt d'un miroir frais, alors que le premier miroir disparaît (il suffit que la distance entre *4* et *5* ne dépasse pas 30 cm). On en conclut qu'un des produits de la décomposition thermique du plomb tétraméthyle sur la zone *5* est un gaz capable de réagir avec le plomb métallique froid de la zone *4*. Ce ne peut être que le méthyle libre CH_3 car on a établi expérimentalement que tous les autres produits gazeux de la décomposition (hydrogène, méthane, éthylène) n'exercent aucune action sur le miroir de plomb.

En 1931, Paneth et Lautz obtinrent par cette méthode le radical libre C_2H_5 à partir du plomb tétraéthyle.

En faisant appel à des notions électroniques, on peut représenter ainsi la structure du radical méthylique libre:

$$\begin{matrix} & H & \\ H: & \ddot{C} & \cdot \\ & \ddot{H} & \end{matrix}$$

Les radicaux libres possèdent un électron non apparié, ne portent pas de charge électrique (ils ne sont pas des ions) et peuvent s'unir entre eux (recombinaison des radicaux):

$$\begin{matrix} H \\ H:\ddot{C}\cdot \\ \ddot{H} \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ \cdot\ddot{C}:H \\ \ddot{H} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H\ H \\ H:\ddot{C}:\ddot{C}:H \\ \ddot{H}\ \ddot{H} \end{matrix}$$

Grâce aux recherches de nombreux savants soviétiques et étrangers (Sémionov, Térénine, Kondratiev, Rice, Norrish, Waters, etc.),

on a établi que de très nombreuses réactions chimiques telles que l'oxydation, la polymérisation, la décomposition thermique des hydrocarbures, les synthèses à base de gaz à l'eau, etc., font intervenir des radicaux libres instables.

La notion d'existence de radicaux libres est à la base de la théorie des réactions chimiques dites « en chaîne ». On a réussi, dans certains cas, à confirmer directement par l'analyse spectrale l'existence de radicaux libres à vie courte.

COMPOSÉS À NOYAUX CONDENSÉS

269. Naphtalène. Le plus simple des composés aromatiques à noyaux condensés est le naphtalène $C_{10}H_8$.

Il cristallise en paillettes brillantes (Fus. 80°; Eb. 218°), il est pratiquement insoluble dans l'eau et possède une odeur caractéristique. Malgré son point de fusion élevé, le naphtalène est volatil et se sublime facilement.

Il est extrait de la fraction du goudron de houille, appelée huile moyenne qui passe entre 170 et 230°. Après traitement par la soude caustique (pour éliminer les phénols), on distille cette huile et le distillat obtenu, composé essentiellement de naphtalène, se solidifie presque totalement. La masse solidifiée est essorée à la presse, lavée à l'acide et à la soude; le naphtalène est enfin purifié par entraînement à la vapeur d'eau ou par sublimation.

En comparant la formule du naphtalène ($C_{10}H_8$) à celle de l'hydrocarbure saturé à dix atomes de carbone ($C_{10}H_{22}$), on voit que dans la molécule de naphtalène il manque quatorze atomes pour que la saturation soit complète. Cependant, le naphtalène se prête facilement à des réactions de substitution ce qui est caractéristique des composés aromatiques.

La composition élémentaire du naphtalène fut établie par A. Voskressenski. Par la suite, Erlenmeyer proposa sa formule développée:

```
     CH  CH
    //\ /\\
  HC   C   CH
   |   ||   |
  HC   C   CH
    \\/ \ //
     CH  CH
```

selon laquelle, la molécule de naphtalène renferme deux noyaux benzéniques, accolés de telle sorte que deux carbones voisins sont communs aux deux noyaux benzéniques.

On représente très fréquemment la structure du naphtalène sous une forme simplifiée en numérotant ainsi les carbones liés à un

hydrogène :

En substituant un atome quelconque, un halogène par exemple, à un atome d'hydrogène du naphtalène, on peut obtenir deux séries de dérivés. D'une part, la substitution peut porter sur un carbone lié directement à l'un des deux carbones communs (les 1er, 4ème, 5ème ou 8ème) et de tels dérivés du naphtalène sont affectés de la lettre α. D'autre part, la substitution peut porter sur les 2ème, 3ème, 6ème ou 7ème carbones et de tels dérivés sont indiqués par la lettre β.

α-bromonaphtalène β-bromonaphtalène

Les dérivés monosubstitués du naphtalène ont donc deux isomères possibles.

Les oxydants forts oxydent le naphtalène en acide phtalique $C_6H_4(COOH)_2$. Pendant plusieurs années, cette oxydation fut réalisée industriellement par chauffage du naphtalène avec l'acide sulfurique fumant en présence de sulfate de mercure comme catalyseur :

$$C_{10}H_8 + 9SO_3 \longrightarrow C_6H_4(COOH)_2 + 2CO_2 + H_2O + 9SO_2$$

L'anhydride sulfurique est alors réduit en gaz sulfureux et l'acide phtalique se transforme ensuite en anhydride phtalique.

L'importance du sulfate de mercure dans cette réaction fut découverte fortuitement. Lors d'un essai de sulfonation du naphtalène, le thermomètre se brisa et le mercure se répandit dans la masse réactionnelle. A la surprise de l'opérateur, l'appareil se mit à dégager des fumées d'anhydride phtalique.

On élabora en 1918 une méthode d'oxydation du naphtalène plus perfectionnée : les vapeurs de naphtalène mélangées à l'air

sont envoyées à 450° dans des tubes contenant un catalyseur, le pentoxyde de vanadium V_2O_5.

Le naphtalène fixe l'hydrogène, en présence de catalyseurs, plus facilement que le benzène (p. 395).

270. Dérivés du naphtalène. On connaît de nombreux dérivés du naphtalène.

La bromation et la chloration portent d'abord sur l'hydrogène α :

$$C_{10}H_8 + Br_2 \rightarrow C_{10}H_7Br + HBr$$

α-bromo-naphtalène

L'action de l'acide sulfurique concentré provoque la sulfonation. Il en résulte des *acides naphtalènesulfoniques*: $C_{10}H_7—SO_2OH$.

$$C_{10}H_7—\boxed{H + HO}—SO_2OH \rightarrow C_{10}H_7—SO_2OH + H_2O$$

Selon les conditions de la réaction, on obtient les acides sulfoniques α ou β : à basse température (80°), surtout l'acide α-naphtalènesulfonique, à haute température (160°) surtout l'acide β-naphtalènesulfonique, l'acide α-sulfonique se transformant à 160° en acide β-sulfonique.

Lors de la fusion alcaline des sulfonates, le groupe sulfoné s'échange avec un hydroxyle et on obtient des dérivés hydroxylés du naphtalène, les *naphtols* $C_{10}H_7—OH$:

$$C_{10}H_7—\boxed{SO_2ONa + Na}—OH \rightarrow C_{10}H_7—OH + Na_2SO_3$$

α-naphtol β-naphtol

Les naphtols ont des propriétés voisines de celles des phénols. Comme eux, ils sont solubles dans les alcalis caustiques et donnent avec le chlorure ferrique des colorations caractéristiques. Avec le chlorure ferrique la solution aqueuse d'α-naphtol forme un précipité violet et le β-naphtol se colore en vert.

Les *acides naphtolsulfoniques* sont essentiels dans la production de colorants, notamment l'acide 2-naphtol-3,6-disulfonique (*acide R*)

et l'acide 2-naphtol-6,8-disulfonique (*acide G*):

SO_2OH, OH, HOO_2S, SO_2OH

acide R

SO_2OH, OH, HOO_2S

acide G

Introduit dans la molécule d'un colorant, l'acide R lui confère une teinte rouge, et l'acide G une teinte jaune *.

L'action de l'acide nitrique concentré sur le naphtalène donne de l'*α-nitronaphtalène* $C_{10}H_7—NO_2$:

H + H — O — NO_2 → NO_2 + H_2O

α-nitronaphtalène

Le β-nitronaphtalène est difficile à obtenir et se prépare par un autre procédé.

Les dérivés aminés du naphtalène $C_{10}H_7—NH_2$ sont les *naphtylamines*. L'α-naphtylamine se prépare par réduction de l'α-nitronaphtalène:

NO_2 + 6H → NH_2 + $2H_2O$

α-nitronaphtalène α-naphtylamine

Elle fut préparée pour la première fois par N. Zinine (p. 454).

Pour obtenir la β-naphtylamine, on chauffe le β-naphtol sous pression avec l'ammoniac et le sulfite d'ammonium:

OH + NH_3 → NH_2 + H_2O

β-naphtol β-naphtylamine

L'α-naphtylamine technique a une odeur nauséabonde, la β-naphtylamine est inodore.

* R et G sont les initiales des mots allemands *rot* et *gelb* (rouge et jaune).

La β-naphtylamine étant un cancérogène puissant, sa préparation est interdite en U.R.S.S.

Les propriétés physiques de quelques dérivés du naphtalène sont données au *Tableau 25*.

Tableau 25

Propriétés physiques des dérivés du naphtalène

Nom	Formule	Fus. °C	Eb. °C
α-Chloronaphtalène	$C_{10}H_7Cl$	—17	259
β- »	$C_{10}H_7Cl$	56,7	266
α-Bromonaphtalène	$C_{10}H_7Br$	6,2	281
β- »	$C_{10}H_7Br$	59	281
α-Nitronaphtalène	$C_{10}H_7NO_2$	61,5	304
β- »	$C_{10}H_7NO_2$	79	165 (sous 15 mm Hg)
Acide α-naphtalènesulfonique . .	$C_{10}H_7SO_2OH$	88	—
» β- » . .	$C_{10}H_7SO_2OH$	83	—
α-Naphtol	$C_{10}H_7OH$	96	288
β- »	$C_{10}H_7OH$	122	294
α-Naphtylamine	$C_{10}H_7NH_2$	50	301
β- »	$C_{10}H_7NH_2$	113	306,1

Par leurs propriétés chimiques, les naphtylamines sont voisines de l'aniline; ce sont des bases faibles, aptes à la nitration, à la sulfonation, etc. Ainsi la sulfonation de l'α-naphtylamine donne l'*acide naphtionique*:

NH_2 … SO_2OH ou $\overset{+}{N}H_3$ … SO_3^-

L'acide naphtionique est pratiquement insoluble dans l'eau, mais il s'y dissout facilement en présence d'hydrogénocarbonate de sodium à la suite de la formation d'un sel de sodium très soluble.

Parmi les autres dérivés aminés du naphtalène, il faut mentionner l'*acide H* (acide 1-amino-8-naphtol-3,6-disulfonique):

OH NH_2

HOO_2S SO_2OH

l'un des sous-produits les plus importants de la fabrication de matières colorantes.

Trois quinones du naphtalène (*naphtoquinones*) sont connues:

α-naphtoquinone β-naphtoquinone *amphi*-naphtoquinone

Elles peuvent être préparées par oxydation des aminonaphtols correspondants. Les naphtoquinones sont des corps cristallisés, colorés: l'α-naphtoquinone est jaune, les deux autres sont rouges; l'α-naphtoquinone est volatile et a une odeur piquante.

271. Structure du naphtalène. La structure du naphtalène est confirmée par oxydation de ses dérivés. L'oxydation du naphtalène donne l'acide phtalique:

$$\xrightarrow{+O_2}$$

De même, par oxydation de l'α-nitronaphtalène obtient-on l'acide nitrophtalique:

$$\xrightarrow{+O_2}$$

La molécule de naphtalène possède donc un noyau benzénique A.

Par réduction de l'α-nitronaphtalène, on obtient la naphtylamine. Il est évident qu'il s'agit de l'α-naphtylamine et que le groupe NH_2 se trouve dans le même noyau que le groupe NO_2.

Si on oxyde l'α-naphtylamine, on obtient l'acide phtalique:

Il y a dans ce cas rupture du noyau A. La molécule de naphtalène renferme donc, outre le noyau benzénique A, un noyau benzénique B, sa structure se traduisant par la formule:

Notons que la présence de substituants du premier type (NH_2, etc.) renforce la réactivité d'un cycle benzénique donné alors que la présence de substituants du second type (NO_2, etc.) l'affaiblit.

272. Colorants de la série du naphtalène. Comme les autres amines aromatiques, les naphtylamines, sous l'action de l'acide nitreux, se diazotent et se transforment en dérivés diazoïques. Ainsi, la diazotation de l'α-naphtylamine donne du chlorure d'α-naphtyldiazonium $C_{10}H_7N_2Cl$:

Les dérivés diazoïques de la série naphtalénique sont voisins de ceux de la série benzénique. Comme ces derniers, ils forment avec les naphtols et les amines des dérivés amino- et hydroxyazoïques dont plusieurs sont des colorants très importants. Certains colorants sont en outre obtenus par copulation d'un dérivé diazoïque de la série benzénique avec des naphtols et des naphtylamines.

Le *rouge para* est un colorant du naphtalène obtenu par copulation de la *p*-nitraniline diazotée avec le β-naphtol :

```
NO2—C6H4—N2—[Cl+H]   →   NO2—C6H4—N=N + HCl
             |                     |
         HO—C10H6              HO—C10H5
```

La teinture des tissus par ces colorants s'effectue ainsi : le tissu est imprégné d'une solution alcaline de β-naphtol, séché, puis immergé dans une solution de paranitraniline diazotée réfrigérée dans de la glace ; le colorant insoluble se forme sur le tissu même. Cette teinture est dite *glaciale* ou *à froid*, car, pour éviter la décomposition du dérivé diazoïque, on opère à froid.

273. Tétraline. Décaline. En chauffant sous pression le naphtalène et l'hydrogène, en présence de catalyseur à base de nickel, on obtient deux produits d'hydrogénation du naphtalène : la *tétraline* $C_{10}H_{12}$ et la *décaline* $C_{10}H_{18}$:

```
    CH   CH2               CH2  CH2
  //  \ /  \             /   \ /   \
HC     C    CH2       H2C     CH    CH2
|      ||   |          |      |     |
HC     C    CH2       H2C     CH    CH2
  \\  / \  /             \   / \   /
    CH   CH2               CH2  CH2
    tétraline              décaline
```

Ce sont des liquides plus légers que l'eau. La tétraline (Eb. 207,6°), la décaline (Eb. 190°) sont utilisées comme solvants des vernis.

274. Anthracène. L'anthracène $C_{14}H_{10}$ s'extrait de la fraction du goudron de houille qui bout au-delà de 270°, l'huile d'anthracène.

L'anthracène cristallise en paillettes blanches à fluorescence bleue (Fus. 217° ; Eb. 354°), il est insoluble dans l'eau.

Il a la formule développée suivante :

```
    CH    CH    CH
  //  \  //  \ /  \\
HC     C     C     CH
|      |     ||    |
HC     C     C     CH
  \\  / \\  / \  //
    CH    CH    CH
```

On représente généralement sa structure sous une forme plus simple, en numérotant ainsi les carbones liés à un hydrogène:

Comme le montre cette formule, les carbones liés à un hydrogène se divisent suivant leur position en trois groupes: en α: positions 1, 4, 5 et 8; en β: positions 2, 3, 6 et 7; en γ: positions 9 et 10. Il y a donc trois isomères possibles des dérivés monosubstitués de l'anthracène.

275. **Anthraquinone.** Sous l'action du mélange chromique, l'anthracène s'oxyde en anthraquinone $C_{14}H_8O_2$.

L'anthraquinone forme des cristaux jaunes (Fus. 286°; Eb. 382°); elle se sublime facilement, est insoluble dans l'eau et s'oxyde difficilement.

Sa structure se transcrit par la formule:

Elle est confirmée par la synthèse de l'anthraquinone à partir de l'anhydride phtalique et du benzène. La réaction s'effectue en deux phases.

Il se forme d'abord, à partir de l'anhydride phtalique et du benzène et en présence de chlorure d'aluminium, de l'acide *o*-benzoylbenzoïque, qui donne l'anthraquinone sous l'action de l'acide sulfurique concentré:

anhydride phtalique — benzène — acide o-benzoylbenzoïque — anthraquinone

Cette réaction est utilisée pour la préparation industrielle de l'anthraquinone ainsi que l'oxydation de l'anthracène qui est réalisée par l'oxygène de l'air à 400-500° en présence de catalyseurs (V_2O_5, etc.).

On peut bromer, nitrer et sulfoner l'anthraquinone.

M. Ilinski découvrit que lorsque la sulfonation de l'anthraquinone était réalisée en présence d'une quantité même faible de mercure, le groupe sulfoné s'introduisait presque exclusivement en position α. Si par contre on opère sans mercure, on obtient l'acide β-sulfonique. Ceci permet d'obtenir l'acide α-sulfonique presque dépourvu d'isomère β.

Par la limaille de zinc ou l'hydrogène gazeux, en présence de nickel et en milieu alcalin, l'anthraquinone est rapidement réduite en anthrahydroquinone :

2H →

anthraquinone anthrahydroquinone

Celle-ci se dissout dans les alcalis en formant une solution rouge foncé qui, à l'air, se décolore, l'anthraquinone précipitant alors :

oxydation
réduction

L'oxydation de l'anthrahydroquinone par l'air est accompagnée de la formation d'eau oxygénée qu'on produit industriellement par cette réaction.

276. Alizarone (alizarine). Le principal dérivé de l'anthraquinone est l'alizarone $C_{14}H_8O_4$. Elle forme des aiguilles rouges (Fus. 290°). L'alizarine se sublime facilement et est presque insoluble dans l'eau. C'est un des plus importants colorants et on l'utilise depuis des temps immémoriaux pour la teinture.

La structure de l'alizarone se traduit par la formule :

O, OH, OH, C, C, O

alizarone

L'alizarone est le type des colorants dits pour mordants ou colorants insolubles. Avec un mordançage à l'aluminium, elle teint le coton en rouge vif. Avec l'hydroxyde de fer, elle donne une laque violet foncé et avec l'hydroxyde de chrome une laque verte.

Jusqu'en 1869, l'alizarone était extraite des racines d'une plante nommée garance *, cultivée dans le sud de la France et au Caucase. En 1868, Gräbe et Liebermann obtinrent l'anthracène en réduisant l'alizarone par distillation en présence de limaille de zinc. Ceci permet de préciser la structure de l'alizarone. On avait déjà établi qu'elle formait des esters renfermant deux résidus de monoacide, et qu'elle était soluble dans les alcalis, c'est-à-dire qu'il s'agissait d'un diphénol. La formule de l'anthracène est $C_{14}H_{10}$, celle de l'anthraquinone $C_{14}H_8O_2$, et celle de l'alizarone $C_{14}H_8O_4$. Partant de ces données, Gräbe et Liebermann supposèrent que l'alizarone était un dérivé dihydroxylé de l'anthraquinone. Ils confirmèrent leur hypothèse par la synthèse de l'alizarone. Ce fut le premier exemple de synthèse d'un colorant appartenant au règne végétal.

L'alizarone synthétique fut préparée pour la première fois à l'échelle industrielle en 1869, c'est-à-dire aussitôt après les travaux de Gräbe et Liebermann. En 1873 fut mis au point un procédé de préparation de l'alizarone encore utilisé actuellement, avec certaines modifications.

Par sulfonation de l'anthraquinone, on obtient l'acide anthraquinonesulfonique :

$$C_{14}H_7O_2\text{–}H + HO\text{–}SO_2\text{–}OH \rightarrow C_{14}H_7O_2\text{–}SO_2OH + H_2O$$

acide anthraquinone-sulfonique

---

* Rubia tinctorum. (*N.d.R.*)

Par fusion alcaline du sel de sodium de cet acide en présence de sel de Berthollet ou du salpêtre agissant comme oxydants, on obtient l'alizarone:

$$C_{14}H_7O_2\text{—}SO_2ONa + Na\text{—}OH + O \rightarrow C_{14}H_6O_2(OH)_2 + Na_2SO_3$$

L'alizarone synthétique préparée par ce procédé a totalement supplanté le produit naturel. Si vers 1870, la récolte annuelle de garance atteignait 500 000 tonnes, cette plante ne se rencontre actuellement que dans les collections et les musées.

Dans son ouvrage *Origine et développement de la chimie organique*, Schorlemmer écrivait: « La découverte de l'alizarone synthétique influa non seulement sur l'agriculture mais aussi sur la production du goudron de houille, de l'hydroxyde de sodium et du chlorate de potassium; quant à l'anhydride sulfurique utilisé pour la sulfonation, sa fabrication engendra un nouveau secteur de l'industrie chimique. »

La détermination de la structure de l'alizarone et sa synthèse furent la première application pratique de la théorie de la structure. Cette théorie fut le fil conducteur des recherches de Gräbe, Liebermann et de bien d'autres savants, et nous pouvons constater la confirmation éclatante qu'elle recut dans la pratique. La synthèse de l'alizarone eut un grand retentissement à l'époque. Elle impulsa l'étude des matières colorantes qui conduisit à une série de découvertes essentielles tant pour la science que pour l'industrie. C'est ainsi que nous connaissons actuellement, outre l'alizarone, un très grand nombre de dérivés artificiels de l'anthraquinone constituant des colorants importants, tels le *rouge d'alizarine acide* et le *bleu d'anthraquinone acide*:

O, OH, OH, HO, SO_3Na, O

rouge d'alizarine acide

NH_2, O, OH, SO_3H, OH, O, NH_2

bleu d'antraquinone acide

277. Colorants polycycliques de cuve (indanthrènes). Par fusion alcaline de la β-aminoanthraquinone à 220° en présence de nitrate de potassium comme oxydant, on obtient un colorant, l'*indanthrène* ou *bleu de cuve O*:

$\xrightarrow[-2H_2O]{+2O}$

Indanthrène

Le *vert de cuve C* est un colorant plus complexe dérivé de l'anthraquinone:

On connaît de nombreux autres colorants polycycliques de cuve. Leurs matières premières sont dans la plupart des cas l'anthraquinone et ses dérivés.

Ces colorants ont un poids moléculaire élevé. Ils renferment un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage d'hydrogène; ils sont insolubles dans l'eau, non volatils, et ont des points de fusion élevés. Ils sont presque tous de même solidité.

Par réduction l'anthraquinone peut être transformée en anthrahydroquinone soluble dans les alcalis, celle-ci s'oxydant inversement à l'air en anthraquinone insoluble. De même, en réduisant les colorants de cuve fixe-t-on l'hydrogène au carbone du carbonyle, formant ainsi des dérivés hydroxylés solubles dans les alcalis. Ces solutions alcalines, exposées à l'air, régénèrent les colorants.

La teinture par les indanthrènes s'effectue ainsi : on réduit les colorants par l'hydrosulfite de sodium en solution alcaline ; on plonge le tissu dans la « cuve » ainsi obtenue, et on l'y maintient un certain temps, puis on le retire et on le soumet à l'action de l'air qui oxyde sur le tissu même la solution alcaline. Le colorant teint ainsi le tissu, la couleur obtenue différant parfois nettement de celle de la « cuve ».

Ce procédé de teinture dans lequel le colorant se forme sur le tissu même par oxydation de sa solution alcaline par l'oxygène de l'air est dit *teinture à la cuve* *, et les colorants utilisés à cet effet, *colorants de cuve*. Le plus ancien colorant de cuve connu est l'indigo (p. 556).

278. **Phénanthrène.** Le phénanthrène $C_{14}H_{10}$ est un isomère de l'anthracène, qu'il accompagne dans le goudron de houille.

Il se présente sous forme de cristaux incolores (Fus. 101°, Eb. 340°).

Sa formule développée se traduit de deux façons différentes :

8 9 7 B 10 6 5 1 A 4 3 2 ou 10 9 1 8 2 A B 7 3 4 5 6

Les deux formules sont identiques. Chacune montre que le phénanthrène possède deux noyaux benzéniques (A et B) directement liés et que chacun de ces cycles est lié en *ortho* à un groupe —CH=CH— qui forme un troisième cycle hexagonal avec une partie des carbones des deux premiers cycles.

Le phénanthrène n'a pas d'application industrielle mais il présente un grand intérêt théorique car il est en relation étroite avec certains corps naturels d'une grande importance physiologique, notamment différents stéroïdes, la vitamine D, les hormones génitales.

* La teinture était autrefois effectuée dans de grands récipients de forme parallélépipédique ou « cuves ».

279. Hydrocarbures à plusieurs noyaux benzéniques condensés. Le goudron de houille renferme deux hydrocarbures de ce type, le *chrysène* $C_{18}H_{12}$ (Fus. 255°) et le *pyrène* $C_{16}H_{10}$ (Fus. 156°):

chrysène pyrène

Il est facile de voir que ces hydrocarbures possèdent l'enchaînement cyclique du phénanthrène.

Le goudron de houille contient également, en faible quantité, le 1,2-*benzopyrène* $C_{20}H_{12}$:

qui a des propriétés cancérogènes *.

Outre le 1,2-benzopyrène, on connaît d'autres hydrocarbures cancérogènes qui possèdent, pour la plupart, l'enchaînement cyclique du 1,2-*benzanthracène*:

1,2-benzanthracène

Déposés sur la peau, ils provoquent un cancer cutané; leur injection sous-cutanée entraîne un cancer du tissu conjonctif.

* Durant ces dernières années, des chimistes américains ont étudié les résidus goudronneux extraits de la fumée de tabac. Il s'avère que ce dernier renferme, outre la nicotine, des hydrocarbures aromatiques (du type du benzopyrène) fortement cancérogènes. Le goudron de tabac, déposé sur la peau ou dans les poumons de souris, provoque des tumeurs malignes.

COMPOSÉS ALICYCLIQUES

On appelle *hydrocarbures alicycliques les hydrocarbures à structure cyclique n'appartenant pas à la série benzénique.* La plupart d'entre eux, du point de vue chimique, sont semblables aux composés correspondants de la série aliphatique ce qui explique leur nom d'alicycliques (aliphatiques cycliques).

CHAPITRE XX

CYCLOPARAFFINES (cycloalcanes, naphtènes ou polyméthylènes) C_nH_{2n}

280. Structure et procédés d'obtention des cycloparaffines, Les cycloparaffines sont également nommées *hydrocarbures polyméthyléniques.* Leur composition se traduit par la formule C_nH_{2n} qui est identique à celle des hydrocarbures éthyléniques correspondants. Les principales cycloparaffines se composent de groupes méthyléniques CH_2 liés par leurs carbones:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ H_2C - CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\quad \rangle CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

triméthylène (cyclopropane) — tétraméthylène (cyclobutane) — pentaméthylène (cyclopentane)

$$\begin{array}{l} \quad /CH_2-CH_2 \\ H_2C \qquad\quad \rangle CH_2 \\ \quad \backslash CH_2-CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad \rangle CH_2 \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}$$

hexaméthylène (cyclohexane) — heptaméthylène (cycloheptane)

Les dérivés du cyclopentane et du cyclohexane se rencontrent dans le pétrole ce qui explique pourquoi les cycloparaffines sont souvent appelées *naphtènes.*

De nombreuses cycloparaffines furent extraites du pétrole de Bakou et synthétisées par V. Markovnikov et N. Zélinski *.

Outre ces derniers, de nombreux chimistes russes étudièrent les cycloparaffines: G. Goustavson, N. Démianov, M. Konovalov, N. Kishner, S. Nametkine, B. Kazanski, etc.

La structure cyclique de ces hydrocarbures est confirmée par leurs procédés de préparation et par leurs propriétés. Ainsi le cyclopropane peut être obtenu par action du zinc sur le 1,3-dibromopropane:

$$CH_2(CH_2Br)_2 + Zn \longrightarrow (CH_2)_3 + ZnBr_2$$

Cette réaction fut découverte par G. Goustavson.

La structure cyclique de l'hexaméthylène est prouvée par le fait qu'il s'oxyde en diacide, l'acide adipique:

$$C_6H_{12} + 5O \longrightarrow HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH + H_2O$$

Si l'hexaméthylène avait la formule linéaire de l'hydrocarbure éthylénique

$$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$$

il ne pourrait donner par oxydation un diacide à même nombre de carbones, et on obtiendrait, par rupture de la double liaison, deux monoacides plus légers:

$$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3+4O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3-COOH+HOOC-CH_2-CH_2-CH_3$$

L'obtention, par oxydation du cyclohexane, d'un diacide à même chaîne carbonée constitue une preuve formelle de la structure cyclique de ce corps.

On peut faire la synthèse des cycloparaffines par différents procédés.

1. Déshalogénation de dérivés dihalogénés dont les atomes d'halogène ne sont pas situés sur des carbones voisins, notamment suivant la réaction de Goustavson.

---

* *Nikolaï Zélinski* (1861-1953), auteur de très nombreux travaux scientifiques, se consacra surtout à la chimie des hydrocarbures du pétrole, en particulier des hydrocarbures cycliques saturés et non saturés. Il étudia les processus catalytiques, d'hydrogénation et de déshydrogénation, d'aromatisation et de transformation sous l'action du chlorure d'aluminium. Il démontra la présence de composés cycliques dans les matières protéiques. Professeur à l'Université de Moscou, membre de l'Académie des Sciences, il forma de nombreux chimistes éminents.

2. Pyrogénation des sels de calcium de diacides donnant d'abord une cétone qui, par réduction, se transforme en hydrocarbure:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CO-O \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \rangle Ca \\ CH_2-CH_2-CO-O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\quad \rangle CO + CaCO_3 \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

adipate de calcium — cyclopentanone

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\quad \rangle CO + 4H \\ CH_2-CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\quad \rangle CH_2 + H_2O \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

cyclopentanone — cyclopentane

En distillant des sels de thorium, L. Ruzička obtint ainsi des cétones dont le cycle renfermait jusqu'à treize atomes de carbone.

3. Le cyclohexane et ses dérivés peuvent être préparés par hydrogénation des hydrocarbures aromatiques correspondants:

$$\begin{array}{c} CH \\ HC \quad CH \\ HC \quad CH \\ CH \end{array} + 3H_2 \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ CH_2 \end{array}$$

A cet effet, le mélange d'hydrogène et de vapeurs du corps à hydrogéner est envoyé sur des catalyseurs métalliques (nickel, platine, palladium).

Un grand nombre de composés alicycliques non saturés à cycle hexagonal ont été récemment obtenus par condensation d'hydrocarbures diéniques conjugués avec différents composés non saturés (acides, anhydrides, aldéhydes ou cétones) dans lesquels la double liaison est située directement entre deux groupes carbonyles ou carboxyles. Citons la condensation du butadiène avec l'anhydride maléique:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ HC \\ HC \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH-CO \\ \| \qquad\quad \rangle O \\ CH-CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ HC \quad CH-CO \\ \| \qquad | \qquad\quad \rangle O \\ HC \quad CH-CO \\ CH_2 \end{array}$$

anhydride tétrahydrophtalique

Lors de ces réactions, les carbones extrêmes du système conjugué se fixent sur la double liaison de l'autre composé non saturé, tandis

qu'une double liaison apparaît entre les atomes médians du système conjugué. Cette synthèse est dite *diénique*, découverte en 1928 par les chimistes allemands O. Diels et C. Alder *.

281. **Propriétés des cycloparaffines.** Le cyclopropane et le cyclobutane sont des gaz, les homologues suivants des liquides, puis des solides.

Tableau 26

Propriétés physiques de quelques cycloparaffines

Nom	Formule	Fus. °C	Eb. °C	Densité relative à 20°
Cyclopropane . .	C_3H_6	—127,6	—32,8	0,720 (à —79°)
Cyclobutane . . .	C_4H_8	—90	+12,6	0,7038
Cyclopentane . .	C_5H_{10}	—93,2	+49,5	0,7454
Cyclohexane . . .	C_6H_{12}	+6,5	+80,7	0,7786
Cycloheptane . .	C_7H_{14}	—8,1	+118,5	0,811
Cyclooctane . . .	C_8H_{16}	+14,8	+150,6 (sous 709 mm Hg)	0,8362

Les cycloparaffines ont des propriétés semblables à celles des hydrocarbures saturés bien qu'elles renferment deux hydrogènes de moins que ces derniers. Elles sont très stables vis-à-vis des oxydants. Dans la plupart des cas, elles ne fixent pas le brome ou bien elles le font très lentement, ce qui s'explique par la stabilité des cycles. Les cycles composés de cinq ou six atomes de carbone sont particulièrement stables. Cependant, le cycle du cyclopropane se rompt facilement sous l'action de l'iodure d'hydrogène ou du brome :

$$\underset{\text{cyclopropane}}{\begin{array}{l} \quad CH_2 \\ H_2C \ \vert \\ \quad CH_3 \end{array}} + HI \longrightarrow \underset{\text{iodure de propyle}}{CH_3CH_2CH_2I}$$

$$\underset{\text{cyclopropane}}{\begin{array}{l} \quad CH_2 \\ H_2C \ \vert \\ \quad CH_2 \end{array}} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,3-dibromopropane}}{BrCH_2CH_2CH_2Br}$$

Les cycles du cyclopentane et du cyclohexane ne peuvent être que très difficilement rompus. Ainsi le cyclopentane, en présence de

* Réaction de Diels-Alder, Prix Nobel 1950. (*N.d.R.*)

platine, ne fixe l'hydrogène en donnant du pentane normal qu'à 305-310°, alors qu'il se dissocie déjà à froid, en présence du même catalyseur. En ce qui concerne ces différences de stabilité des composés cycliques se reporter aux pages 225 et 515.

282. Quelques cycloparaffines. Le *cyclopentane* (*pentaméthylène*) C_5H_{10} est contenu dans certains pétroles. C'est un liquide incolore mobile (Eb. 49,5°). A la lumière, il réagit avec le brome en formant du bromocyclopentane :

$$H_2C\begin{array}{l}\diagup CH_2-CH_2\\ \qquad\qquad\ \ |\\ \diagdown CH_2-CH_2\end{array} + Br_2 \rightarrow H_2C\begin{array}{l}\diagup CH_2-CHBr\\ \qquad\qquad\ \ |\\ \diagdown CH_2-CH_2\end{array} + HBr$$

bromocyclopentane

Certains *acides naphténiques*, que les pétroles caucasiens contiennent en grandes quantités, sont des dérivés carboxylés du cyclopentane. Leur composition s'exprime par la formule $C_nH_{2n-1}COOH$. Ce sont des composés dont le radical renferme un cycle paraffinique. Parmi eux, citons l'acide méthylcyclopentanecarboxylique, extrait du pétrole par V. Markovnikov. On obtient les sels de sodium des acides naphténiques lors de l'épuration alcaline du kérosène et d'autres distillats pétroliers. Ces sels peuvent mousser et constituent des agents mouillants. Industriellement on en tire un produit nommé *savon naphta*.

Au cyclopentane C_5H_{10} correspondent deux hydrocarbures non saturés, le cyclopentène C_5H_8 et le cyclopentadiène C_5H_6 :

$$H_2C\begin{array}{l}\diagup CH_2-CH_2\\ \qquad\qquad\ \ |\\ \diagdown CH_2-CH_2\end{array} \qquad H_2C\begin{array}{l}\diagup CH=CH\\ \qquad\qquad\ |\\ \diagdown CH_2-CH_2\end{array} \qquad H_2C\begin{array}{l}\diagup CH=CH\\ \qquad\qquad |\\ \diagdown CH=CH\end{array}$$

cyclopentane — cyclopentène — cyclopentadiène

Le *cyclopentène* peut être obtenu en traitant le bromocyclopentane par une solution de potasse alcoolique. Le cyclopentène est un liquide (Eb. 44°). Il présente toutes les propriétés des oléfines.

Les plus importants des dérivés du cyclopentène sont les *auxines* ou *phytohormones* (stimulateurs de croissance des plantes) :

$$\begin{array}{l}\qquad\qquad\quad CH_3 \qquad\ \ CH_2 \qquad\ CH_3\\ \qquad\qquad\quad\ | \qquad\quad \diagup\ \ \diagdown \qquad\ |\\ CH_3CH_2CH-HC \qquad CH-CHCH_2CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\quad\ \ | \qquad\quad |\\ \qquad\qquad\qquad\quad HC=C-CH(OH)CH_2CH(OH)CH(OH)COOH\end{array}$$

auxine A

$$\begin{array}{l}\qquad\qquad\quad CH_3 \qquad\ \ CH_2 \qquad\ CH_3\\ \qquad\qquad\quad\ | \qquad\quad \diagup\ \ \diagdown \qquad\ |\\ CH_3CH_2CH-HC \qquad CH-CHCH_2CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\quad\ \ | \qquad\quad |\\ \qquad\qquad\qquad\quad HC=C-CH(OH)CH_2COCH_2COOH\end{array}$$

auxine B

On les trouve dans toutes les plantes. Notons que d'autres corps, de composition et de structure tout à fait différentes, exercent une action analogue à celle des auxines (p. 423).

Les acides *hydnocarpique* et *chaulmoogrique*

$$\begin{array}{l} CH = CH \\ | \quad\quad \rangle CH-(CH_2)_{10}-COOH \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

acide hydnocarpique

$$\begin{array}{l} CH = CH \\ | \quad\quad \rangle CH-(CH_2)_{12}-COOH \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

acide chaulmoogrique

se trouvent sous forme de glycérides dans l'huile chaulmoogrique (ou antilépreuse) extraite des graines de plantes croissant dans l'Asie orientale, en Afrique et en Amérique du Sud. Ces deux corps ont un puissant pouvoir bactéricide. On utilise leurs sels et leurs esters éthyliques dans le traitement de la lèpre.

Le *cyclopentadiène* se forme lors de la pyrogénation de la houille et de certains produits pétroliers. Il fut synthétisé par N. Zélinski et ses collaborateurs. En fixant le brome au cyclopentène, ils obtinrent le 1,2-dibromocyclopentène qui, chauffé à 182° avec l'acétate de sodium et l'acide acétique fondus, donne le cyclopentadiène:

$$H_2C\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH \\ \quad\quad\quad \| \\ \diagdown CH_2-CH \end{array} \xrightarrow{+Br_2} H_2C\begin{array}{l} \diagup CH_2-CHBr \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown CH_2-CHBr \end{array} \xrightarrow{-2HBr} H_2C\begin{array}{l} \diagup CH=CH \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown CH=CH \end{array}$$

cyclopentène — 1,2-dibromocyclopentane — cyclopentadiène

C'est un liquide incolore (Eb. 42,5°). Il possède un système de doubles liaisons conjuguées ce qui explique sa réactivité exceptionnelle.

Comme tous les composés diéniques, le cyclopentadiène se polymérise facilement. Il se fixe à de nombreux dérivés non saturés, suivant le schéma de la synthèse diénique. Ainsi, avec l'acroléine, forme-t-il un dérivé de l'aldéhyde tétrahydrobenzoïque:

$$\begin{array}{c} CH \\ HC \diagup\!\!\diagup \; | \\ | \quad CH_2 + CH_2 \\ HC \quad | \quad\quad \| \\ \diagdown\!\!\diagdown \; | \quad CH-C\begin{array}{l}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{array} \\ CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH \\ HC \diagup \; | \; \diagdown CH_2 \\ \| \quad CH_2 | \quad\quad \\ HC \quad ; \quad CH-C\begin{array}{l}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{array} \\ \diagdown \; | \; \diagup \\ CH \end{array}$$

Les hydrogènes du groupe méthylène se prêtent aisément à la réaction de substitution. Ainsi, dans le xylène bouillant, le cyclo-

pentadiène réagit avec le sodium en poudre en donnant naissance au cyclopentadiényle-sodium

$$\begin{matrix} HC-CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown \diagup \\ CH_2 \end{matrix} \xrightarrow{Na} \begin{matrix} HC-CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown \diagup \\ CH \\ | \\ Na \end{matrix}$$

cyclopentadiényle-sodium

Avec les aldéhydes et les cétones, le cyclopentadiène se condense avec formation d'hydrocarbures colorés appelés *fulvènes.* Avec l'aldéhyde acétique il se produit du fulvène:

$$\begin{matrix} HC-CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown \diagup \\ CH_2 \end{matrix} + CH_2O \xrightarrow[-H_2O]{C_2H_5ONa} \begin{matrix} HC-CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown \diagup \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

fulvène

La réaction du cyclopentadiène et de l'acétone donne le *diméthylfulvène*:

$$\begin{matrix} HC-CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown \diagup \\ CH_2 \end{matrix} + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{C_2H_5ONa} \begin{matrix} HC-CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown \diagup \\ C \\ \| \\ CH_3-C-CH_3 \end{matrix}$$

diméthylfulvène

Le fulvène même est plutôt instable mais ses homologues, bien connus, sont assez stables. La couleur de ces composés varie du jaune clair pour le fulvène au rouge vif pour le phénylfulvène. Les fulvènes fixent très facilement l'oxygène.

En 1951, Kealy et Posson obtinrent un dérivé du cyclopentadiène appelé dicyclopentadiène-fer ou *ferrocène.* On le prépare à partir du composé organomagnésien obtenu à partir du cyclopentadiène et du chlorure ferreux:

$$2C_2H_5MgBr + FeCl_2 \longrightarrow \underset{\text{ferrocène}}{(C_5H_5)Fe} + MgBr_2 + MgCl_2$$

Un procédé, plus simple, de préparation du ferrocène consiste à faire passer du cyclopentadiène gazeux sur du fer réduit, à 300° C:

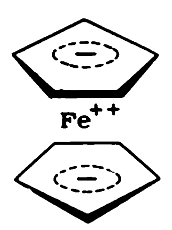
$$2C_5H_6 \xrightarrow[300\ °C]{Fe} (C_5H_5)_2Fe + H_2$$

Le ferrocène se présente sous forme de cristaux jaune orangé (Fus. 174°). Il est extrêmement stable: chauffé vers 470°, il bout dans une solution aqueuse d'HCl et de NaOH sans se décomposer. Il se sublime aisément, est insoluble dans l'eau, mais est dissous dans les solvants organiques. D'importantes recherches concernant les transformations chimiques du ferrocène ont été effectuées par A. Nesmeïanov.

Dans les réactions de substitution, le ferrocène se comporte comme le benzène ou le phénol. Il se prête à la sulfonation, à la réaction de Friedel-Crafts, à celle de Mannich (se condense avec le formaldéhyde), et à la copulation (on peut y introduire un groupement aldéhydique). La substitution porte sur les atomes d'hydrogène de l'une ou des deux extrémités. Ainsi le ferrocène présente ce qu'il faut appeler le *caractère aromatique.*

Le ferrocène fut le premier des *composés aromatiques non benzoïdes* obtenus. Il fut suivi de composés similaires de cyclopentadiényle avec d'autres métaux (Co, Mo, Ni, Mn, Cr, Ti, V, Ru, etc.). On s'est aperçu par la suite que les hydrocarbures aromatiques (benzène, etc.) forment également avec les métaux des corps cristallisés stables ressemblant au ferrocène.

L'analyse aux rayons X a montré que le ferrocène possède une structure biplane symétrique par rapport au centre. L'atome de fer occupe la position centrale entre 2 cycles parallèles de cyclopentadiényle à égale distance des 10 atomes de carbone.



Les distances entre les atomes de carbone, identiques dans les deux cycles, sont égales à 1,41 Å, c'est-à-dire qu'elles sont proches de celles qui séparent les atomes de carbone dans le benzène (1,39 Å). L'atome de fer constitue un cation à double charge. Les charges négatives étant concentrées dans les cycles, la molécule dans son ensemble est électriquement neutre. La liaison entre les cycles et l'atome de fer est réalisée par la totalité des douze π-électrons.

Les composés apparentés au ferrocène, tels le dicyclopentadiénylecobalt, le dicyclopentadiényle-nickel et le dibenzène-chrome et ses analogues ont une structure identique. Ces composés complexes de type nouveau sont connus sous le nom de « sandwiches ».

Le *cyclohexane* C_6H_{12} peut être préparé synthétiquement par hydrogénation du benzène. C'est un liquide incolore à odeur d'essence (Eb. 80,7°).

Le *cyclohexanol* (hexahydrophénol) $C_6H_{11}(OH)$ est préparé à l'échelle industrielle par hydrogénation du phénol. C'est un liquide dont l'odeur est semblable à celle du camphre (Eb. 161°). Le cyclohexanol est un important produit intermédiaire dans la fabrication des fibres polyamides synthétiques. La déshydrogénation catalytique peut donner une cétone cyclique, la *cyclohexanone*. La réaction de cette dernière et de l'hydroxylamine fournit la cyclohexanoxime dont le réarrangement sous l'action de l'oléum conduit à l' ε-caprolactame, monomère utilisé dans la préparation du *kapron* (ou du perlon) :

```
    CH2                        CH2                          CH2
   /   \   OH      -H2        /   \        NH2OH           /   \              oléum
H2C     C<        ----->  H2C     C=O    -------->     H2C     C=NOH        ------>
 |      | \H               |      |                     |      |
H2C     CH2               H2C     CH2                  H2C     CH2
   \   /                     \   /                        \   /
    CH2                        CH2                          CH2
 cyclohexanol              cyclohexanone              cyclohexanoxime

                    CH2
                   /   \
                H2C     C=O
                 |      |
          -->    |      NH
                 |      |
                H2C     CH2
                   \   /
                    CH2
               ε-caprolactame
```

L'oxydation du cyclohexanol par l'acide nitrique ou par l'oxygène de l'air (en présence d'un catalyseur) donne l'acide adipique :

```
    CH2
   /   \   H
H2C     C<         +2O2
 |      | \OH     ------>  HOOC—(CH2)4—COOH + H2O
H2C     CH2
   \   /
    CH2
```

L'acide adipique est utilisé dans la fabrication des résines polyesters, de certains plastifiants et surtout des polyamides du type *nylon*.

Le cyclohexanol s'emploie également comme solvant.

283. Tensions chez les composés alicycliques. Pour expliquer, d'une part, la grande stabilité des cycles penta- et hexaméthyléniques

et, d'autre part, la faible stabilité des cycles à quatre et surtout trois chaînons, et celle des hydrocarbures éthyléniques et acétyléniques, A. Bayer * proposa la théorie dite des tensions (p. 225).

Les fig. 23 et 24 (p. 151) représentent les schémas de chaînes à trois, quatre et cinq atomes de carbone. Elles montrent que pour fermer un cycle à trois chaînons, les liaisons de valence des atomes de carbone doivent être déviées de leur direction initiale. Par contre,

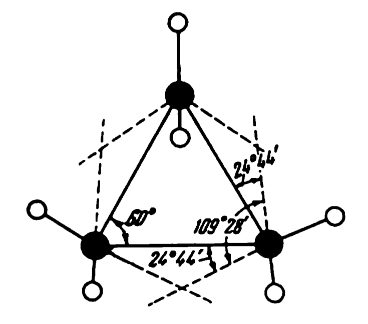


Fig. 67. Déviation des liaisons de valence dans un cycle à trois chaînons

Fig. 68. Déviation des liaisons de valence dans un cycle à cinq chaînons

la fermeture du cycle à cinq chaînons se produit sans aucune déviation des liaisons de valence.

Calculons l'angle de déviation correspondant aux différents cycles. Dans le cycle à trois chaînons, les liaisons entre atomes de carbone forment un triangle équilatéral, l'angle entre les liaisons étant donc de 60° (fig. 67). Les liaisons de valence tétraédriques font un angle de 109°28'. L'angle de déviation de chaque liaison de valence est donc égal à

$$\frac{109°28' - 60°}{2} = 24°44'$$

Dans un cycle à quatre chaînons, les directions des liaisons de valence forment un carré. L'angle de déviation est donc égal à :

$$\frac{109°28' - 90°}{2} = 9°44'$$

* *Adolphe Bayer* (1835-1917), éminent chimiste allemand, travailla dans différents domaines de la chimie organique. On peut citer : l'établissement de la structure du pyrrole et de l'indole, de celle de l'indigo et sa première synthèse (1880) ; ses études dans le domaine des hydrocarbures acétyléniques, aromatiques et alicycliques qui le conduisirent à élaborer une théorie des tensions (1885).

Chacun des angles intérieurs d'un pentagone est égal * à 108°. D'où un angle de déviation est de 0°44′ (fig. 68). En effectuant ces calculs pour les cycles à six et huit chaînons et en admettant que tous les carbones sont dans un même plan, on obtient des angles de déviation égaux respectivement à 5°36′ et 12°51′ (fig. 69).

La disposition tétraédrique des liaisons correspondant à l'angle de 109°28′ est la plus stable. L'angle de déviation par rapport à cette direction constitue, d'après la théorie de Bayer, une mesure de la « tension », c'est-à-dire un indice de l'instabilité du cycle.

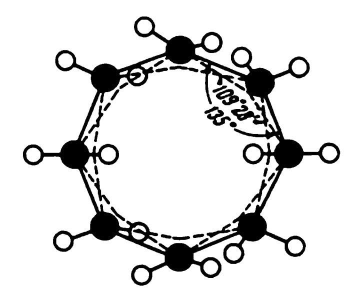


Fig. 69. Déviation des liaisons de valence dans un cycle plan à huit chaînons

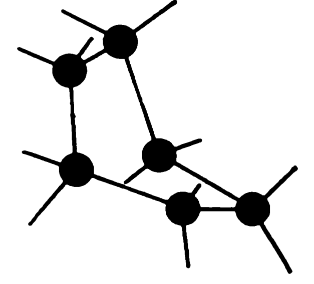


Fig. 70. Schéma d'un cycle hexagonal dépourvu de tension

Selon la théorie de Bayer, le cycle hexagonal devrait être moins stable que le cycle pentagonal mais les cycles supérieurs devraient être aussi instables que le cycle triméthylénique ce qui ne correspond pas à la réalité: le cycle hexagonal n'est pas moins stable que le cycle pentagonal et on connaît des cycles très stables à très grand nombre de chaînons. Cette contradiction est aujourd'hui levée, car on a prouvé qu'à partir du cycle hexagonal, les carbones ne se trouvent plus dans un même plan. On peut alors construire des cycles formés de nombreux atomes de carbone sans déviation des liaisons de valence, c'est-à-dire sans tension (fig. 70). De tels cycles sont dépourvus de tension « bayérienne ».

284. Stéréo-isomérie des composés alicycliques. Un carbone du cycle est asymétrique lorsqu'il est lié à deux atomes ou radicaux différents, d'une part, et à deux résidus différents du cycle, d'autre

* Chaque angle intérieur d'un polygone régulier est égal à $\frac{2d(n-2)}{n}$, où n est le nombre de côtés du polygone (2d = 180°).

part. Un exemple en est fourni par le cyclopropane :

cyclopropane
I

acide cyclopropane-carboxylique
II

acide cyclopropanedi-carboxylique-1,2
III

Si, dans la molécule de cyclopropane (I), on remplace un hydrogène par un carboxyle, le carbone sur lequel a porté la substitution ne devient pas asymétrique car deux de ses valences sont saturées par des résidus absolument identiques du cycle (II). Si la substitution du carboxyle affecte deux atomes de carbone, ceux-ci deviennent asymétriques car les résidus du cycle auxquels chacun d'eux est lié sont maintenant différents (III) ; il est également évident que les deux atomes asymétriques sont équivalents. Comme chez les acides tartriques, il y a dans ce cas quatre isomères possibles : deux antipodes optiques, une forme inactive par compensation interne, et un racémique.

On peut déterminer ainsi les configurations des stéréo-isomères : les atomes de carbone du cyclopropane se trouvant dans un même plan, trois des six atomes d'hydrogène doivent se trouver d'un même côté du plan du cycle, et trois de l'autre. Si on remplace deux carbones du cyclopropane par deux carboxyles, ces derniers peuvent se trouver soit d'un même côté du plan du cycle (position *cis*), soit de part et d'autre (position *trans*) :

La forme *cis* de l'acide cyclopropanedicarboxylique-1,2 fond à 139° ; par déshydratation elle forme un anhydride. Le point de fusion de la forme *trans* racémique est de 175° ; son anhydride est inconnu.

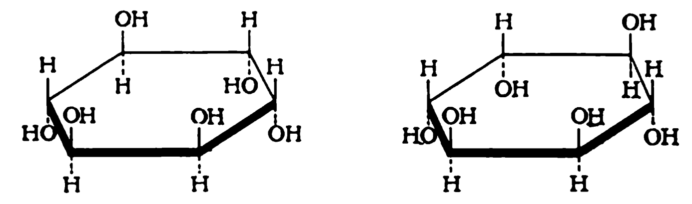
La molécule d'acide *cis*-cyclopropanedicarboxylique-1,2 est symétrique, cet acide est donc optiquement inactif. La molécule d'acide *trans*-cyclopropanedicarboxylique-1,2 n'a pas de plan de symétrie, elle ne coïncide pas avec son image spéculaire, elle peut donc avoir deux antipodes optiques et une forme racémique.

Les antipodes optiques de l'acide *trans*-cyclopropanedicarboxylique-1,2 ($[\alpha]_D^{27} = \pm 84{,}8°$):

H H
H H COOH HOOC H H
HOOC H H COOH

ont été obtenus par dédoublement de la forme racémique à l'aide d'une base active (brucine).

L'isomérie de l'*inositol* (hexahydroxycyclohexane) $C_6H_6(OH)_6$ est également intéressante. Bien que ne renfermant pas de carbone asymétrique, l'inositol est connu sous forme optiquement active. Les molécules de corps actifs sont asymétriques et, de ce fait, elles ne sont pas superposables à leurs images spéculaires. La présence dans une molécule du moindre carbone asymétrique la rend asymétrique. Cependant, comme le prouve l'exemple de l'inositol, la molécule peut être asymétrique sans posséder de carbone asymétrique. L'inositol peut avoir huit isomères spatiaux; parmi eux, sept ont des molécules symétriques et sont inactifs. Le huitième, dans lequel les hydroxyles 1,2,4 sont d'un même côté du cycle et les hydroxyles 3,5,6 de l'autre, est connu sous la forme de deux antipodes optiques:



Les molécules de ces antipodes n'ont pas de plan de symétrie; étant les images spéculaires l'une de l'autre, elles ne sont pas superposables.

Les inositols lévogyre et dextrogyre se trouvent sous forme d'esters méthyliques dans certains goudrons. L'un des inositols inactifs, symétrique, nommé méso-inositol, se rencontre chez les organismes vivants (sous forme de composés complexes dans le suc musculaire du cœur, dans le foie et dans la substance médullaire) et chez les plantes où on le trouve sous forme d'acide inositolphosphorique (ester phosphorique acide). On l'extrait de ces plantes, des tourteaux de chanvre par exemple, sous forme de sel de calcium appelé *phytine*. Le méso-inositol est un corps cristallisé, de saveur sucrée.

TERPÈNES $C_{10}H_{16}$

285. Etat naturel des terpènes. On appelle *terpènes les hydrocarbures naturels de formule brute* $C_{10}H_{16}$. Les terpènes et les dérivés oxygénés qui leur sont proches sont très répandus dans le monde végétal et se trouvent dans les huiles dites essentielles.

Les huiles essentielles se rencontrent dans différentes parties des plantes: racine, tige, feuilles, fleurs et fruits. Elles ont en général une odeur forte et agréable, ce qui explique qu'elles soient très utilisées.

Certaines huiles essentielles telles les essences de citron, d'orange, de térébenthine sont presque exclusivement constituées par un mélange de terpènes.

Les terpènes sont des liquides incolores plus légers que l'eau, au point d'ébullition compris entre 140 et 190°. Ils sont fortement réfringents et insolubles dans l'eau.

La détermination de leur structure doit beaucoup aux travaux de E. Wagner et de ses élèves. Pour de nombreux terpènes, E. Wagner proposa des formules développées qui sont de nos jours universellement acceptées.

S. Nametkine * effectua également de nombreux et fructueux travaux dans le domaine des terpènes.

286. Classification des terpènes. Les molécules de terpène comportent 6 atomes d'hydrogène de moins que l'hydrocarbure saturé correspondant $C_{10}H_{22}$.

---

* *Serguéi Nametkine* (1876-1950), membre de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., se signala particulièrement par ses importants travaux concernant la chimie et la technologie des pétroles. Il étudia par ailleurs les terpènes (dérivés du camphène) et la stéréochimie des composés alicycliques; on lui doit la synthèse de parfums, désherbants et stimulateurs de croissance des plantes.

Partant du fait que chaque double liaison ainsi que la fermeture d'un cycle suppriment deux hydrogènes, on peut diviser les terpènes en quatre groupes:

1. Les terpènes qui possèdent une chaîne carbonée ouverte et trois doubles liaisons;
2. les terpènes monocycliques qui renferment un cycle carboné et deux doubles liaisons;
3. les terpènes bicycliques qui comportent deux cycles carbonés et une double liaison;
4. les terpènes tricycliques, à trois cycles carbonés et dépourvus de double liaison.

Les terpènes mono- et bicycliques sont les plus importants. La plupart de ces terpènes sont très proches du *p*-méthylisopropylbenzène ou cymène.

Les huiles essentielles comprennent, outre les terpènes $C_{10}H_{16}$, des hydrocarbures plus complexes de même composition mais de masse moléculaire plus élevée. Ils peuvent se traduire par la formule générale $(C_5H_8)_n$; $n = 2$ pour les terpènes, $n > 2$ pour les polyterpènes. Les polyterpènes se subdivisent en sesquiterpènes $C_{15}H_{24}$, diterpènes $C_{20}H_{32}$, etc. Aux dérivés des polyterpènes se rattachent les acides résiniques dont l'acide abiétique (contenu dans les colophanes) et d'autres corps naturels.

287. Terpènes monocycliques (ou hydrocymènes). Il est préférable de débuter l'examen des terpènes monocycliques et des corps apparentés par un hydrocarbure: le *menthane* (terpane) $C_{10}H_{20}$ qui dérive du cymène par addition de six hydrogènes: on réalise cette réaction en envoyant des vapeurs de cymène et d'hydrogène dans un tube de verre contenant du nickel finement divisé:

```
         CH3                         CH3
          |                           |
          C                           CH
        /   \\                       /    \
      HC     CH                  H2C      CH2
      ||     |     +3H2  -->      |        |
      HC     CH                  H2C      CH2
        \   //                      \    /
          C                           CH
          |                           |
          CH                          CH
        /    \                      /    \
     H3C      CH3                H3C      CH3
       cymène                      menthane
```

Le menthane est un liquide (Eb. 170°). Il ne se rencontre pas dans la nature, mais son alcool, le *menthol*, est le constituant de base de l'essence de menthe poivrée.

Par réduction, le menthol se transforme en menthane; son squelette carboné est donc identique à celui du menthane:

```
     CH3                  CH3                    CH3
     |                    |                      |
     CH                   CH                     CH
    /  \                 /  \                   /  \
 H2C    CH2    +H2    H2C    CH2     +O2     H2C    CH2
  |      |    <----    |      |     ---->     |      |
 H2C    CH2           H2C    CH              H2C    C=O
    \  /                 \  /  \                \  /
     CH                   CH    OH               CH
     |                    |                      |
     CH                   CH                     CH
    /  \                 /  \                   /  \
 H3C    CH3           H3C    CH3             H3C    CH3
  menthane             menthol                menthone
```

Le menthol, en tant qu'alcool secondaire, s'oxyde en donnant une cétone, la *menthone*, que l'on rencontre également dans l'essence de menthe. La position de l'hydroxyle dans la molécule de menthol est déterminée par le fait qu'à la suite d'une série de réactions il peut se transformer en *m*-crésol.

Le menthol se présente sous forme de cristaux prismatiques (Fus. 45° ; Eb. 212°) ; il a une forte odeur de menthe ; on l'utilise en parfumerie (il entre dans la composition des poudres et pâtes dentifrices) et en médecine, comme agent analgésique et antiseptique pour les migraines, rhumes de cerveau, etc.

Le diol dérivé du menthane est la *terpine* (terpinol) $C_{10}H_{18}(OH)_2$. Sa formule développée est:

```
     CH3
     |
     C—OH
    /  \
 H2C    CH2
  |      |
 H2C    CH2
    \  /
     CH
     |
     C—OH
    /  \
 H3C    CH3
   terpine
```

La terpine est un liquide. On peut l'obtenir en traitant l'essence de térébenthine par l'acide sulfurique à 25% *.

* On obtient ainsi un hydrate cristallisé $C_{10}H_{18}(OH)_2 \cdot H_2O$, qui perd facilement son eau de cristallisation.

L'acide sulfurique dilué déshydrate la terpine en donnant des monoalcools à une double liaison tel l'*α-terpinéol* $C_{10}H_{17}(OH)$:

```
      CH3                      CH3
       |                        |
       C—OH                     C
      / \                      / \\
  H2C    CH2   H2SO4 -     H2C    CH
   |      |    ———→         |      |
  H2C    CH2               H2C    CH2
      \ /                      \ /
       CH                      *CH
       |                        |
       C—OH                     C—OH
      / \                      / \
  H3C    CH3               H3C    CH3
    terpine                 α-terpinéol
```

L'α-terpinéol est un corps cristallisé (Fus. 38-40°; Eb. 219°), à odeur de lilas. Il est connu sous une forme optiquement active. En effet, sa molécule renferme un carbone asymétrique (marqué par un astérisque) qui est lié à un hydrogène, au groupe $C(OH)\langle^{CH_3}_{CH_3}$ et à deux demi-cycles différents. La présence d'un carbone asymétrique dans l'α-terpinéol confirme sa formule ci-dessus, car la déshydratation de la terpine ne peut donner un carbone asymétrique dans toutes les autres directions possibles.

Par déshydratation de l'α-terpinéol on obtient des terpènes de formule générale $C_{10}H_{16}$: le *terpinolène* (Eb. 185-187°) et le *limonène* (Eb. 175°):

```
      CH3                       CH3                       CH3
       |                         |                         |
       C                         C                         C
      / \\                      / \\                      / \\
  H2C    CH      —H2O      H2C    CH      —H2O       H2C    CH
   |      |      ←———       |      |      ———→        |      |
  H2C    CH2               H2C    CH2                H2C    CH2
      \ /                       \ /                       \ /
      *CH                       *CH                        C
       |                         |                         ||
       C                         C—OH                      C
      / \\                      / \                       / \
  H3C    CH2               H3C    CH3                H3C    CH3
  limonène D et L           α-terpinéol               terpinolène
```

Dans un cas on obtient un corps renfermant un carbone asymétrique, dans l'autre, un corps qui n'en comporte pas.

Le limonène dextrogyre (carvène, citrène) est le constituant quasi exclusif de l'essence d'écorce d'orange amère et le constituant principal des essences de citron, de bergamote, de cumin et d'aneth.

Le limonène lévogyre se trouve dans l'essence d'aiguilles de pin.

Le limonène racémique est appelé *dipentène* (ou cinène). On le trouve dans l'essence de semen-contra et on peut l'obtenir par pyrogénation du caoutchouc naturel.

Renfermant deux doubles liaisons, le limonène peut fixer quatre atomes d'halogène ou deux molécules d'halogénures d'hydrogène.

288. Terpènes bicycliques. La plupart des terpènes bicycliques $C_{10}H_{16}$ peuvent se déduire du menthane $C_{10}H_{20}$ par la fermeture du second cycle et l'élimination de deux hydrogènes pour former une double liaison. La composition des hydrocarbures obtenus ainsi s'exprime par la formule $C_{10}H_{18}$.

La fermeture du cycle peut s'effectuer de différentes façons. Selon la position des atomes de carbone communs aux deux cycles, on obtient les hydrocarbures suivants: *carane*, *pinane* et *camphane*.

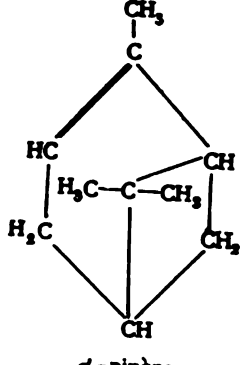
menthane

carane pinane camphane

Le modèle du squelette de la molécule de camphane est représenté sur la fig. 71.

En éliminant deux hydrogènes de ces hydrocarbures bicycliques, formant une double liaison, on obtient des terpènes de formule générale $C_{10}H_{16}$.

L'*α-pinène* est un exemple de terpène de ce type:



α-pinène

L'α-pinène, constituant principal de l'essence de térébenthine, est un liquide (Eb. 156°). Il s'oxyde facilement: un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré versé goutte à goutte dans l'essence de térébenthine provoque un éclair dû à l'oxydation instantanée de cette dernière. L'α-pinène est également

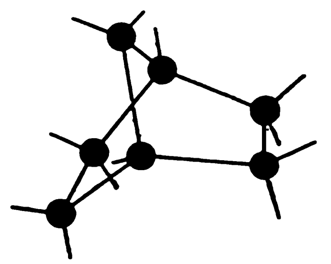


Fig. 71. Squelette de base de la molécule de camphane

oxydé par l'oxygène de l'air. Il fixe alors cet oxygène en formant un corps de composition $C_{10}H_{16}O_2$ qui a le caractère d'un peroxyde et oxyde facilement d'autres corps en perdant un atome d'oxygène. En présence d'essence de térébenthine, l'air oxyde donc une série de corps: une solution d'indigo se décolore, l'acide arsénieux s'oxyde en acide arsénique, le « séchage » des vernis renfermant des acides non saturés est accéléré.

En envoyant le chlorure d'hydrogène sec dans l'essence de térébenthine réfrigérée, on obtient un composé d'addition du pinène et du chlorure d'hydrogène $C_{10}H_{17}Cl$ semblable au camphre par son aspect extérieur et par son odeur, et qu'on appelle improprement « camphre artificiel ». Ce corps n'a rien à voir avec le camphre préparé par voie synthétique.

Essence de térébenthine. Elle est extraite ainsi des conifères: on nettoie une partie de l'écorce d'un conifère que l'on incise; il s'écoule un suc résineux qui se solidifie en une masse visqueuse appelée *terpenthine.* En entraînant la terpenthine à la vapeur d'eau, on recueille l'essence de térébenthine (huile de terpenthine) et il reste dans l'appareil une masse solide appelée *colophane* ou *résine de pin.*

L'essence de térébenthine s'obtient également par pyrogénation des souches de pin. La résine qu'elle renferme s'extrait par différents solvants, surtout l'essence lourde.

L'essence de térébenthine est utilisée en médecine; dans l'industrie elle sert à la préparation de vernis et de colorants.

La *colophane* est un mélange d'acides résiniques renfermant trois cycles de composition $C_{20}H_{30}O_2$ dont l'acide abiétique est le plus important. Les sels alcalins de ces acides sont des agents tensioactifs, on utilise donc la colophane comme additif pour la fabrication de certains types de savon à fort pouvoir moussant. On l'emploie également dans la production de vernis, et, avec des aluns, pour l'encollage du papier.

289. Camphre. Le plus important des corps voisins des terpènes est le camphre ordinaire du Japon, ou camphre de laurier $C_{10}H_{16}O$. On le prépare par entraînement à la vapeur d'eau de la lignine et des feuilles de camphrier.

Le camphre cristallise en prismes brillants (Fus. 175°; Eb. 209°): il a une odeur forte caractéristique. Malgré son point de fusion élevé, le camphre se sublime dès la température ambiante.

Le camphre naturel ordinaire est optiquement actif, il est dextrogyre: $[\alpha]_D^{20} = +44°$.

De nombreuses recherches ont prouvé que la structure du camphre correspondait à la formule ci-dessous d'après laquelle le camphre est une cétone.

Le camphre peut être obtenu par oxydation d'un alcool secondaire naturel, le bornéol (Fus. 202-203°; Eb. 212°):

camphre

bornéol

Les aiguilles d'un épicéa, très répandu en Sibérie et à l'Est de la Russie d'Europe, renferment l'ester acétique du bornéol (acétate de bornyle):

CH_3
C
O—CO—CH_3
H_2C CH
H_3C—C—CH_3
H_2C CH_2
CH

Par saponification de l'acétate de bornyle, on obtient le bornéol, que l'on peut ensuite oxyder en camphre.

On obtient de très grandes quantités de camphre à partir de l'essence de térébenthine: on transforme, par une série de réactions, l' α-pinène en bornéol qui est ensuite oxydé en camphre. En U.R.S.S., le procédé de préparation du camphre à partir de l'essence de térébenthine fut mis au point et développé industriellement par V. Tichtchenko.

Le mécanisme de transposition des composés de la série du pinane et du camphane (synthèse du camphre à partir de l'α-pinène) fut établi par S. Nametkine.

Le camphre est utilisé en médecine comme analgésique, stimulant et antiseptique, et en grandes quantités, pour la production de celluloïd et de poudres sans fumée.

CAROTÉNOÏDES

On appelle *caroténoïdes les matières colorées naturelles de structure analogue à celle du carotène*, pigment jaune-rouge de la carotte. Les caroténoïdes sont des matières colorantes polyéniques, leurs molécules possèdent un grand nombre de doubles liaisons conjuguées. Les caroténoïdes sont solubles dans les graisses animales et végétales, ont des spectres d'absorption caractéristiques et prennent une coloration bleu indigo avec l'acide sulfurique concentré. La plupart d'entre eux sont facilement oxydés par l'oxygène de l'air.

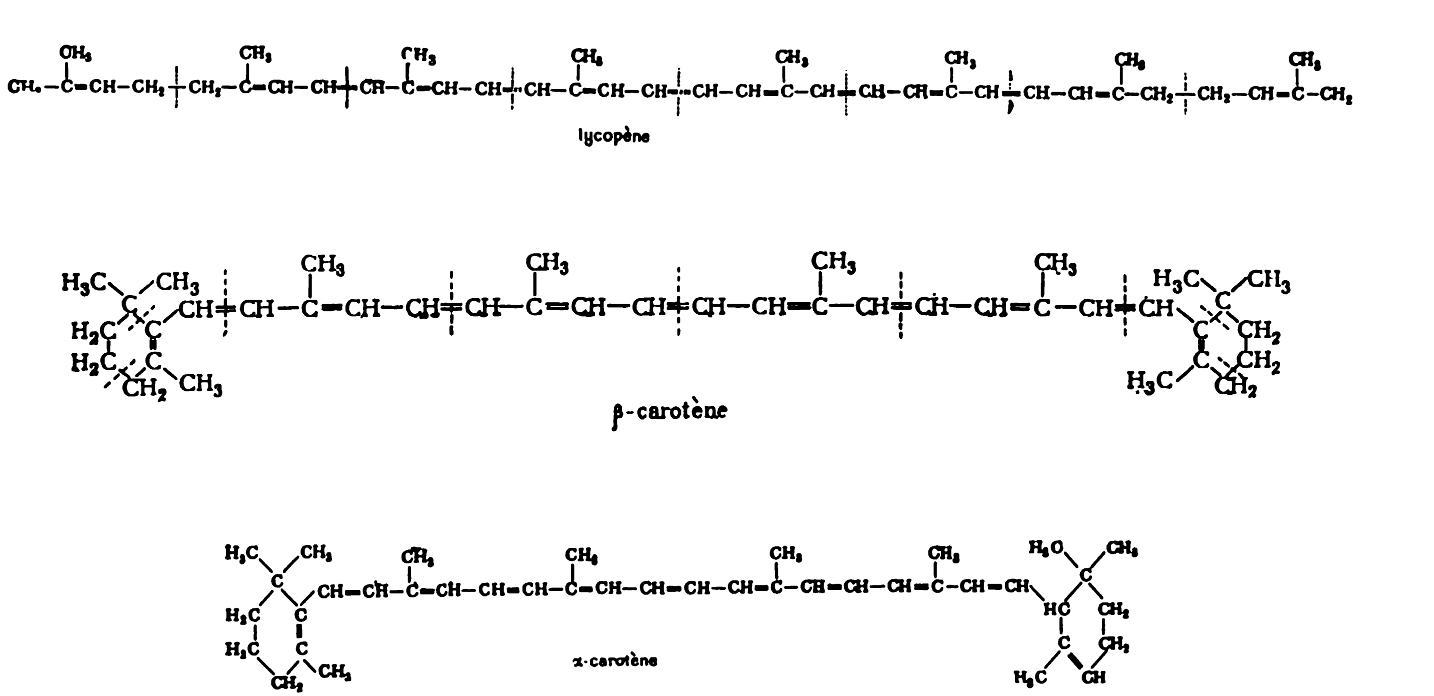
290. Lycopène. La couleur des tomates et des baies d'églantier dépend essentiellement de leur teneur en pigment lycopène, hydrocarbure de composition $C_{40}H_{56}$. Le lycopène se présente sous forme de prismes rouge carmin (Fus. 168-169°). Il renferme treize liaisons doubles. En présence d'hydrogène et de catalyseurs, le lycopène fixe 26 atomes d'hydrogène par molécule, se transformant en hydrocarbure saturé $C_{40}H_{82}$.

L'étude des réactions de dissociation du lycopène permet de lui attribuer une formule (p. 528) selon laquelle sa molécule reproduit huit fois le squelette de l'isoprène ; les groupes d'atomes successifs (séparés par des pointillés dans la formule citée) ne sont pas tous enchaînés les uns aux autres de la même manière ; on observe une interversion au centre de la molécule, celle-ci se composant en quelque sorte de deux parties égales disposées symétriquement.

291. Carotène. Le carotène $C_{40}H_{56}$ est un isomère du lycopène. On le trouve dans les carottes, dans un grand nombre de fleurs et de fruits, dans le lait, le plasma sanguin. Il est également contenu, accompagné de son dérivé dihydroxylé jaune, le *xanthophylle* $C_{40}H_{54}(OH)_2$, dans les feuilles vertes auxquelles il donne leur coloration d'automne. On connaît trois isomères du carotène : l'α-carotène (Fus. 183°), le β-carotène (Fus. 187°) et le γ-carotène (Fus. 178°).

L'étude des produits de dissociation du β-carotène permet de lui attribuer la formule indiquée p. 528.

On peut obtenir la formule de l'α-carotène à partir de celle du lycopène, en cyclisant les deux extrémités de la chaîne carbonée



lycopène

β-carotène

α-carotène

de ce dernier, les cycles se refermant sur les dixièmes atomes de carbone (comptés à partir du centre de la molécule).

La structure de l'α-carotène ne diffère de celle du β-carotène que par la position d'une double liaison dans l'un des cycles.

Le γ-carotène occupe, par sa structure, une position intermédiaire entre le β-carotène et le lycopène : une moitié de sa molécule est analogue à celle du β-carotène, l'autre à celle du lycopène (le γ-carotène ne renferme donc qu'un seul cycle).

292. Vitamine A (axérophtol). La vitamine A possède une structure très voisine de celle du β-carotène. C'est une huile jaune clair de composition $C_{20}H_{29}OH$, elle est soluble dans les graisses et se distille sous vide poussé. Sa formule développée est :

$$\begin{array}{l} H_3C \quad CH_3 \\ \quad\; C \\ H_2C \quad C-CH=CH-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}=CH-CH=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2OH \\ H_2C \quad C-CH_3 \\ \quad\; CH_2 \end{array}$$

La comparaison de cette formule avec celle du β-carotène montre que la molécule de la vitamine A est constituée d'une moitié de la molécule du β-carotène, à laquelle sont fixés, à l'emplacement de la rupture, un hydroxyle et un hydrogène.

La vitamine A se trouve dans le lait de vache (surtout en été, lorsque le bétail se nourrit d'herbe fraîche), dans l'huile, le jaune d'œuf, l'huile de poisson, dans la plupart des fruits et des légumes. Elle constitue un facteur de croissance. Sa carence dans l'alimentation de l'homme provoque une perte de poids, des troubles oculaires et un affaiblissement de la résistance de l'organisme aux infections.

La vitamine A peut être remplacée par le carotène, le carotène étant la provitamine A : il se transforme dans l'organisme en vitamine A s'accumulant souvent en grande quantité dans le foie.

STÉROIS. ACIDES BILIAIRES. HORMONES STÉROÏDES

293. Stérols. On appelle *stérols un groupe de monoalcools polycycliques très répandus chez les animaux et les plantes.* Ces alcools renferment quatre cycles carbonés dont trois sont hexagonaux, mais n'ont pas de caractère aromatique.

Le stérol animal (zoostérol) le plus anciennement connu est le cholestérol $C_{27}H_{45}OH$. Il se trouve, en partie sous forme d'esters, dans presque tous les organes du corps humain, mais il est particulièrement abondant dans la substance blanche du cerveau et dans la plupart des humeurs de l'organisme. Le cholestérol fut extrait pour la première fois de calculs biliaires dont il constitue la majeure partie.

C'est un corps cristallisé (Fus. 149°); sa structure fut élucidée en 1932, surtout grâce aux travaux de Wieland et Windaus. Comme le montre sa formule:

```
                                      21
                                      CH3
                        19            |
                        CH3      20   |     22
                  12    |        CH—CH—CH2
               H2C      |      17     |
          18  11CH2   13C  16CH2    23CH2
          CH3          |             |
      H2C    |  CH  14CH—CH2 15    24CH2
   H2C 2  1  C10 9 8CH               |
   |         |      |             25CH—CH3 26
(HO)HC3  4  C5  6  7CH2              |
        CH2    =CH                 27CH3
```

le cholestérol est un alcool secondaire; sa molécule renferme le squelette du phénanthrène hydrogéné condensé avec un cycle de cyclopentane. Outre le cholestérol, d'autres stérols sont caractérisés par la présence dans leurs molécules du squelette du *cyclo-*

pentanehydrophénanthrène :

```
                    CH2  CH2
                   / \  / \
                H2C   CH   CH2
                  |   |    |
           CH2   CH   CH — CH2
          / \   / \  /
       H2C   CH    CH
        |    |     |
       H2C   CH    CH2
          \ / \   /
          CH2  CH2
```

cyclopentanehydrophénanthrène

L'*ergostérol* $C_{28}H_{43}OH$ est un stérol végétal (phytostérol (Fus. 163°) :

```
              CH3              CH3  CH3
              |                |    |
          H3C CH — CH = CH — CH — CH — CH3
```

ergostérol

Il peut être extrait des levures et de certains autres produits. Sous l'action des rayons UV l'un des cycles hexagonaux de l'ergostérol s'ouvre ; il se forme alors un corps dont l'action est analogue à celle de la vitamine antirachitique tirée de l'huile de poisson. Ce corps est appelé *vitamine* D_2, *calciférol* dans le commerce (Fus. 115-117°) ; sa formule développée est :

```
              CH3              CH3  CH3
              |                |    |
          H3C CH — CH = CH — CH — CH — CH3
```

vitamine D_2

On connaît de très nombreux corps naturels renfermant, comme les stérols, le squelette du cyclopentanehydrophénanthrène: les acides biliaires, les hormones génitales, les hétérosides à activité cardiotonique provenant de feuilles, semences et racines de *Digitalis* et de différents types de *Strophantus* et une série d'autres corps. Tous ces corps s'appellent *stéroïdes.*

294. Acides biliaires. Les acides biliaires se trouvent dans la bile de l'homme et de nombreux animaux. Ainsi, la bile humaine contient :

l'acide cholique	$C_{23}H_{36}(OH)_3COOH$
l'acide désoxycholique	$C_{23}H_{37}(OH)_2COOH$
l'acide anthropodésoxycholique	$C_{23}H_{37}(OH)_2COOH$
l'acide lithocholique	$C_{23}H_{38}(OH)COOH$

Ces acides sont des dérivés hydroxylés de l'*acide cholanique* $C_{23}H_{39}COOH$ qu'ils forment par réduction:

CH_3

H_3C $CH-CH_2-CH_2-COOH$

H_3C

acide cholanique

Les acides cholique et désoxycholique se trouvent dans la bile sous forme « d'acides biliaires jumelés » unis au glycocolle et à la taurine. L'*acide glycocholique*, par exemple, s'hydrolyse en acide cholique et glycocolle:

$$\underset{\text{acide glycocholique}}{C_{23}H_{36}(OH)_3CONHCH_2COOH} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{acide cholique}}{C_{23}H_{36}(OH)_3COOH} + \underset{\text{glycocolle}}{NH_2CH_2COOH}$$

Les acides biliaires sont capables d'émulsifier les graisses. Les acides cholique et désoxycholique peuvent s'unir à des corps très divers (acides gras supérieurs, hydrocarbures, cétones supérieures), en formant des *acides choléiques* dont les sels alcalins sont solubles dans l'eau.

De l'acide désoxycholique, on tire un hydrocarbure, le *méthyl-cholanthrène*

HOOC CH2 CH2 CH—CH3 HO H3C H3C HO → CH3

acide désoxycholique méthylcholanthrène

corps solide de couleur jaune, qui a des propriétés cancérogènes très prononcées.

Certains chercheurs supposent que de nombreux types de tumeurs malignes se développent par suite de la formation du méthylcholanthrène et de corps similaires à partir des acides biliaires ou des stérols et des hormones génitales de l'organisme.

295. Hormones stéroïdes. Ce sont les hormones sécrétées par les glandes du système génital et la cortico-surrénale. Elles jouent un rôle capital dans la vie de l'organisme dont elles règlent le métabolisme, le développement, la reproduction et le vieillissement.

Suivant leur action biologique, on peut classer les hormones stéroïdes en génitales et en cortico-surrénales.

Hormones génitales. Ces hormones sont sécrétées par les glandes génitales; elles régularisent le développement des caractères sexuels secondaires, masculins et féminins. On peut citer parmi elles:

O H3C HO CO—CH3 H3C H3C O

oestrone progestérone

hormones femelles

androstérone hormones males testostérone

Si on remplace, dans la progestérone, hormone femelle, le groupe $COCH_3$ par un hydroxyle, on obtient la formule de structure d'une hormone mâle, la testostérone.

Hormones cortico-surrénales. Les plus importantes sont la *cortisone* et l'*hydrocortisone* :

cortisone hydrocortisone

Les hormones cortico-surrénales s'emploient surtout pour le traitement des maladies des surrénales. On les utilise largement dans les affections rhumatismales, les processus inflammatoires, l'asthme, etc.

On s'est récemment aperçu que l'introduction d'une double liaison en positions 1 et 2 dans la molécule de cortisone ou d'hydrocortisone augmente considérablement leur activité.

Les nouveaux remèdes ainsi obtenus sont le *prednisone* * et le *prednisolone* ** :

prednisone prednisolone

---

* Deltacortisone (*N.d.R.*).

** Hydrodeltacortisone (*N.d.R.*).

TROISIÈME PARTIE

COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

CLASSIFICATION ET CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES

296. Classification et caractéristiques générales des composés hétérocycliques. Dans les précédents chapitres de ce livre, nous avons étudié les composés (à chaîne carbonée ouverte) acycliques et les composés carbocycliques (renfermant des cycles d'atomes de carbone). Cette partie concerne les composés hétérocycliques (ou hétérocycles). Les *composés hétérocycliques renferment des groupements cycliques d'atomes* comprenant, en plus des carbones, d'autres (hétéro-) atomes. Comme chez les composés carbocycliques, les cycles penta- et hexagonaux sont les plus répandus. La stabilité supérieure et la formation aisée de ces cycles s'expliquent par l'absence de tension (p. 515). Les composés hétérocycliques peuvent former des systèmes à deux et plusieurs cycles, unis, par exemple, à des cycles aromatiques.

L'étude des composés hétérocycliques dans la dernière partie de ce cours se justifie par le fait que leur structure est plus complexe que celle des composés des séries acyclique et carbocyclique, ce qui implique que leurs propriétés et leurs transformations sont également plus complexes et variées.

L'importance des composés hétérocycliques, tant dans la nature qu'industriellement, est très grande. Ils comprennent des corps naturels aussi importants que la chlorophylle des plantes, l'hémine du sang, l'hétéroauxine, l'indigo, la pénicilline, etc. Les *alcaloïdes*: quinine, morphine, nicotine, etc., qui sont des toxiques végétaux, constituent un groupe très étendu de composés hétérocycliques.

Parmi les hétérocycles, on rencontre également les groupes des colorants de cuve et au soufre, ainsi qu'un très grand nombre de médicaments: sulfidine, sulfazole, préparations antipaludéennes synthétiques (quinacrine, plasmochine), etc.

Les propriétés physiques et surtout chimiques des composés hétérocycliques dépendent en grande partie de la nature des liaisons intervenant dans leur cycle. Les corps dont le cycle ne comporte pas de doubles liaisons ont des réactions semblables à celles des composés acycliques et alicycliques.

Ainsi, formellement, les anhydrides succinique et phtalique:

```
 H2C ── CH2              /\── C=O
  |      |              |  ||   |
O=C      C=O            |  ||   O
   \    /                \\/ \ /
     O                        C=O

anhydride               anhydride
succinique              phtalique
```

doivent être rattachés aux composés hétérocycliques. Cependant, par leurs propriétés chimiques, ils ne diffèrent pas sensiblement des anhydrides classiques, excepté en ce qui concerne leur formation facile. De même, un composé tel que le tétrahydrofuranne a toutes les propriétés des éthers classiques, et la pipéridine possède celles des amines grasses secondaires classiques :

```
H2C — CH2              CH2
 |      |             /   \
H2C    CH2         H2C     CH2
   \  /             |       |
    O              H2C     CH2
                      \   /
                       NH

tétrahydrofuranne   pipéridine
```

L'ensemble des propriétés spécifiques des composés hétérocycliques se manifeste lorsque le cycle comprend un système de doubles liaisons conjuguées chez le furanne et la pyridine par exemple :

```
HC — CH               CH
||    ||             /  \
HC    CH           HC    CH
  \  /             ||     |
   O               HC    CH
                     \  //
                       N

furanne            pyridine
```

Ces composés ont un caractère « aromatique », ceux dont le cycle renferme des doubles liaisons conjuguées sont caractérisés par des réactions de substitution (et non d'addition) avec les halogènes, les acides nitrique et sulfurique (et d'autres réactifs analogues).

La nomenclature des composés hétérocycliques est semblable à celle des composés de la série aromatique. La racine du nom est celle de l'hétérocycle ; les substituants sont nommés dans le même ordre que pour les composés aromatiques. Ainsi, le groupe OH situé dans le cycle est dit « hydroxy » et les composés renfermant le groupe COOH sont nommés acides carboxyliques. La place des atomes ou des groupes d'atomes dans le cycle est chiffrée, la numérotation partant, naturellement, de l'hétéroatome. Si le composé comporte plusieurs hetéroatomes, la numérotation commence à l'atome d'oxygène, puis on chiffre les atomes de soufre et d'azote.

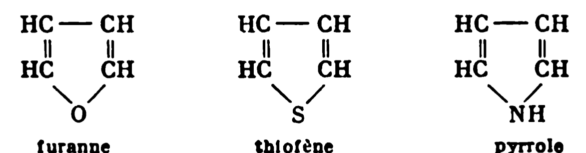
HÉTÉROCYCLES PENTAGONAUX

297. Caractéristiques générales des hétérocycles pentagonaux. Les principaux groupes de composés hétérocycliques à cycle pentagonal sont ceux du furanne, du thiofène et du pyrrole:

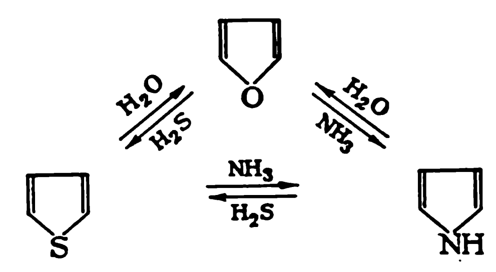
```
HC — CH        HC — CH        HC — CH
||    ||       ||    ||       ||    ||
HC    CH       HC    CH       HC    CH
  \  /           \  /           \  /
   O              S              NH
furanne        thiofène       pyrrole
```

Ils ont une structure voisine et présentent une série d'analogies.

En désignant l'hétéroatome par la lettre X, la formule générale de ces composés peut se transcrire ainsi:



L'analogie entre le furanne, le thiofène et le pyrrole apparaît nettement lors du passage de ces composés de l'un à l'autre. Comme l'a montré Y. Iouriev en envoyant des vapeurs de furanne et le sulfure d'hydrogène ou d'ammoniac sur Al_2O_3, à 400-500°, on provoque les transformations mutuelles:



Le furanne, le thiofène et le pyrrole possèdent un système de doubles liaisons conjuguées et, par leur comportement dans une série de réactions, sont très proches des composés non saturés du type butadiène (résinification sous l'action des acides, polymérisation, etc.). D'autre part, ils sont semblables aux composés aromatiques (aptitude à la substitution des atomes d'hydrogène dans les réactions d'halogénation, de nitration, de sulfonation, d'acylation). Des réactions types, comme l'hydrogénation, sont identiques à celles du butadiène (l'hydrogène se fixe d'abord en position 1,4):

$$\underbrace{CH{=}CH{-}CH{=}CH}_{X} + H_2 \rightarrow \underbrace{CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2}_{X}$$

Les réactions caractéristiques des composés aromatiques (sulfonation, nitration, acylation) provoquent la substitution des atomes d'hydrogène α. Prenons comme exemple la réaction de sulfonation: comme l'a montré A. Térentiev, elle peut être réalisée avec le furanne, le thiofène, le pyrrole ou leurs homologues en chauffant le composé à sulfoner avec le produit d'addition de l'anhydride sulfureux et de la pyridine (pyridinesulfotrioxyde):

$$\begin{array}{l} HC{-}CH \\ \| \quad\;\; \| \\ HC \quad CH \\ \;\;\diagdown \diagup \\ \quad X \end{array} + SO_3{\cdot}NC_5H_5 \rightarrow \begin{array}{l} HC{-}CH \\ \| \quad\;\; \| \\ HC \quad C{-}SO_3H{\cdot}NC_5H_5 \\ \;\;\diagdown \diagup \\ \quad X \end{array}$$

GROUPE DU FURANNE

298. **Furanne (furfuranne).** Le furanne est un liquide peu soluble dans l'eau (Eb. 32°):

$$\begin{array}{l} HC_4{-}{_3CH} \\ \;\| \qquad \| \\ HC_5 \;\; {_2CH} \\ \;\;\diagdown^{1} \diagup \\ \quad\; O \end{array} .$$

furanne

Les vapeurs de furanne colorent en vert la lignine imbibée d'acide chlorhydrique. Le furanne et ses homologues immédiats, l'α-méthylfuranne (sylvanne) et l'α,α'-diméthylfuranne, se trouvent dans les fractions volatiles des produits de distillation sèche du bois. Le furanne pur est généralement obtenu à partir de l'acide pyromucique (p. 542) chauffé avec la diphénylamine.

Par sa structure et ses propriétés, le furanne est semblable aux esters vinyliques. Comme eux, le furanne et ses homologues sont stables vis-à-vis des alcalis mais sont hydrolysés à chaud par l'acide chlorhydrique dilué. Il se forme alors, avec le furanne, le dialdéhyde succinique très instable, et avec le 2,5-diméthylfuranne l'acétonyl-

acétone (hexanedione-2,5) :

$$\underset{\text{2,5-diméthylfuranne}}{\begin{array}{c}HC - CH\\ \| \quad \|\\ CH_3-C \quad C-CH_3\\ \diagdown O \diagup\end{array}} \xrightarrow{+H_2O} \left[\begin{array}{c}CH - CH\\ \| \quad \|\\ CH_3-C \quad C-CH_3\\ | \quad |\\ OH \quad OH\end{array}\right] \longrightarrow \underset{\text{acétonylacétone}}{\begin{array}{c}CH_2-CH_2\\ | \quad |\\ CH_3-C \quad C-CH_3\\ \| \quad \|\\ O \quad O\end{array}}$$

Le caractère diénique du furanne se manifeste par le fait qu'il est résinifié par l'acide sulfurique. Les oxydants (acide nitrique) le transforment en acide maléique. L'hydrogénation du furanne donne d'abord le 2,5-dihydrofuranne, puis le tétrahydrofuranne ou *furannidine* qui a le caractère d'un éther type.

Comme le butadiène (p. 508), le furanne se fixe facilement à l'anhydride maléique (synthèse diénique) :

$$\begin{array}{c}HC=CH\\ | \quad \rangle O\\ HC=CH\end{array} + \begin{array}{c}CH-CO\\ \| \quad \rangle O\\ CH-CO\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH\\ \diagup | \diagdown\\ HC \;|\; CH-CO\\ \| \; O \; | \quad \rangle O\\ HC \;|\; CH-CO\\ \diagdown | \diagup\\ CH\end{array}$$

Le caractère aromatique du furanne conditionne son comportement vis-à-vis de l'halogénation, de la nitration et de la sulfonation.

La chloration du furanne par le chlorure de sulfuryle donne le 2-chlorofuranne, liquide (Eb. 77°) ; l'action de l'acide nitrique sur le furanne en solution dans l'anhydride acétique conduit au 2-nitrofuranne avec un mauvais rendement ; la sulfonation du furanne donne l'acide furannesulfonique-2 ; son acétylation par l'anhydride acétique en présence de chlorure de zinc (I. Goldfarb et L. Smorgonski) produit le 2-acétylfuranne et le 2,5-diacétylfuranne.

Les substituants du premier type (OH, NH_2) augmentent la réactivité et donc l'instabilité du cycle benzénique. Ils exercent la même influence sur le noyau du furanne et il n'est pas surprenant que les hydroxy- et aminofurannes soient peu accessibles (à cause de leur instabilité). Les substituants du second type, comme dans la série aromatique, désactivent le noyau du furanne. Les aldéhydes, cétones et acides dérivés du furanne sont donc beaucoup plus stables que le furanne et ses homologues.

Les plus connus des dérivés du furanne sont le furfural et l'acide pyromucique.

299. Furfural (2-furaldéhyde). Le furfural est un liquide incolore (Eb. 162°) ; il brunit facilement et se résinifie à l'air. Le furfural

est un aldéhyde:

HC — CH
‖ ‖ H
HC C—C
\ / O
O

furfural

Son odeur est semblable à celle du pain frais.

On obtient le furfural en chauffant, dans des acides dilués, des enveloppes de graines renfermant des pentoses (p. 307). On peut également utiliser le son comme matière première (A. Engelhardt, 1870), ou bien les graines de tournesol, etc.

Dans le furfural, la réactivité des hydrogènes du cycle est affaiblie par le groupe aldéhyde. C'est pourquoi ses propriétés chimiques sont très proches de celles de l'aldéhyde benzoïque.

Les oxydants ($KMnO_4$) transforment le furfural en acide pyromucique (furannecarboxylique). Sous l'action des alcalis concentrés, (potasse caustique par exemple) le furfural donne, par réaction de Cannizzaro-Tichtchenko, un mélange équimoléculaire d'acide pyromucique et d'alcool furylique:

2 (furane)—C(H)=O + KOH → (furane)—COOK + (furane)—CH_2OH

furfural — sel de potassium de l'acide pyromucique — alcool furylique

On peut déceler même des quantités infimes de furfural dans un mélange en faisant agir l'acétone, puis l'acide sulfurique fort, obtenant alors une intense coloration framboise (V. Tchélintsev); la réaction peut également servir à déceler l'acétone. Le chauffage du furfural avec l'acétate d'aniline (coloration rouge) est une réaction aussi sensible.

300. Acide pyromucique (furannecarboxylique). L'acide pyromucique se prépare généralement à partir du furfural mais on peut l'obtenir en chauffant les acides mucique ou saccharique. Il se présente sous forme de cristaux incolores (Fus. 130°). C'est un acide plus fort que l'acide benzoïque.

A chaud, l'acide pyromucique se décarboxyle en formant du furanne.

Le groupe carboxyle du cycle furannique de l'acide pyromucique lui confère une grande stabilité.

En milieu anhydre, l'acide pyromucique subit essentiellement la chloration, la bromation, la nitration et la sulfonation en position α surtout.

Les dérivés nitrés du furanne sont utilisés en médecine. Le plus connu est la *furacyline*, semicarbazone du nitrofurfural :

$$O_2N-C_4H_2O-CH=N-NH-CO-NH_2$$

On l'utilise avec succès dans le traitement de la dysenterie, la fièvre typhoïde, la diphtérie.

Industriellement, le *tétrahydrofuranne* ou *furanidine* peut être obtenu par hydrogénation du furanne ou par déshydratation du 1,4-butanediol :

$$CH_2OH-CH_2-CH_2-CH_2OH \longrightarrow H_2O + \begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C \quad CH_2 \\ \diagdown \; \diagup \\ O \end{matrix}$$

Le tétrahydrofuranne est un liquide (Eb. 65°), il est utilisé comme solvant des vernis et comme produit intermédiaire dans la fabrication des fibres polyamides.

GROUPE DU THIOFÈNE

301. Thiofène Le thiofène est un liquide incolore (Eb. 84°)

$$\begin{matrix} HC_4 - {}_3CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC^5 \quad {}^2CH \\ \diagdown {}^1 \diagup \\ S \end{matrix}$$

thiofène

Il a une odeur caractéristique semblable à celle du kérosène non épuré.

L'histoire de la découverte du thiofène est curieuse. En 1883, le chimiste allemand Viktor Meyer, faisant un cours sur la préparation du benzène par distillation du benzoate de sodium en présence de chaux sodée, voulut réaliser une réaction qualitative « au benzène ». On considérait comme telle l'apparition d'une coloration bleu foncé lors de l'addition au benzène d'une solution d'isatine dans l'acide sulfurique concentré. Cependant, l'essai ne réussit pas. Le réactif fut envoyé avec des échantillons de benzène classique et tout se passa normalement. S'étant intéressé à ce phénomène et ayant procédé à une série d'essais, Meyer découvrit rapidement que la coloration bleue n'était pas due au benzène même, mais à une impureté difficilement séparable contenue en faible quantité dans le benzène provenant du goudron de houille. L'étude de cette impureté montra qu'il s'agissait du composé sulfuré C_4H_4S aux propriétés très voisines de celles du benzène. Meyer baptisa ce corps thiofène, c'est-à-dire analogue sulfuré du benzène.

Les composés thiophéniques se rencontrent dans le goudron de houille. Les composés sulfurés du pétrole sont également en partie des homologues du thiofène.

Le thiofène se prépare avec un bon rendement par la réaction de Y. Iouriev : passage de vapeurs de furanne et de sulfure d'hydrogène sur de l'oxyde d'aluminium à 450°.

La formation de thiofène s'observe également lors du passage du butadiène ou de l'isoprène à travers des vapeurs de soufre en ébullition :

```
HC — C—CH3                HC — C—CH3
‖     ‖          +2S  →    ‖     ‖          +H2S
H2C   CH2                 HC    CH
                            \  /
                             S
```

Le thiofène est stable au chauffage. Par de nombreuses propriétés, il est très proche du benzène, mais il en diffère par son oxydation relativement facile en présence des acides hypochloreux, nitrique, etc. Sous ce rapport, il ressemble aux composés furanniques. Le caractère aromatique du thiofène se manifeste à l'occasion de différentes réactions de substitution. En observant certaines précautions (dilution par des solvants inertes, réfrigération), on peut obtenir, par action du chlore et du brome, des dérivés α-halogénés du thiofène. La nitration et la sulfonation ménagées donnent respectivement l'α-nitrothiofène et l'α-sulfothiofène.

Le thiofène est un meilleur réactif que le benzène, propriété qu'on utilise pour éliminer les traces de thiofène du benzène.

Pour purifier le benzène brut, on l'agite avec une faible quantité d'acide sulfurique à 85 % qui extrait le thiofène sous forme de sulfothiofène.

Par réduction de l'α-nitrothiofène, on obtient l'α-aminothiofène, aux propriétés semblables à celles de l'aniline, cependant à l'inverse de celle-ci, l'aminothiofène ne forme pas de dérivé diazoïque, mais subit une oxydation poussée en présence d'acide nitreux.

GROUPE DU PYRROLE

302. Pyrrole. Le pyrrole est un liquide (Eb. 131°), peu soluble dans l'eau:

```
HC4 — 3CH
 ‖      ‖
HC5    2CH
   \ 1 /
    NH
```

pyrrole

Il fut découvert pour la première fois dans le goudron de houille et dans l'huile de pyrogénation des os. Son nom (du grec *pyr*, feu) évoque le fait que ses vapeurs colorent les copeaux imbibés d'acide chlorhydrique en rouge.

Le pyrrole peut être extrait de l'huile d'os. On peut également l'obtenir suivant la méthode de Iouriev (p. 539), par action de l'ammoniac sur le furanne. Si on remplace l'ammoniac par la méthylamine ou l'aniline, il se forme respectivement le 1-méthyl- et le 1-phénylpyrrole. Le chauffage du saccharate d'ammonium dans le glycérol (E. Khotinski) donne également du pyrrole :

$$\begin{array}{l} \text{OH}\quad\text{OH} \\ |\qquad\;| \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{COONH}_4 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{COONH}_4 \\ |\qquad\;| \\ \text{OH}\quad\text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ |\qquad\quad\diagdown \\ |\qquad\quad\;\;\text{NH} \\ |\qquad\quad\diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} + 2CO_2 + NH_3 + 4H_2O$$

La présence du groupe NH classe le pyrrole parmi les amines secondaires. Le pyrrole réagit avec le potassium métallique en formant du pyrrole potassé. L'action de l'iodure de méthyle sur ce dernier le transforme en 1-méthylpyrrole, et l'action de l'anhydride acétique en 1-acétylpyrrole. Les propriétés basiques du groupe NH ne se manifestent que très faiblement.

Le pyrrole présente, plus que le furanne, le caractère d'un composé diénique. Il se transforme très facilement, même en présence d'une faible quantité d'acide minéral, en une résine rouge foncé, mélange de polymères. Au stockage, surtout à la lumière et en présence d'air, il se résinifie rapidement. Sous l'action des oxydants (acide nitrique, chromique, etc.), le pyrrole se transforme facilement en *imide maléique* (*maléinimide*) :

$$\begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ |\qquad\quad\diagdown \\ |\qquad\quad\;\;\text{NH} \\ |\qquad\quad\diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \xrightarrow{+3O} \begin{array}{l} \text{CH}-\text{CO} \\ \|\qquad\quad\diagdown \\ \|\qquad\quad\;\;\text{NH} \\ \|\qquad\quad\diagup \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array} + H_2O$$

Le pyrrole est totalement stable aux alcalis.

Comme le furanne, le pyrrole présente un caractère «aromatique» et est aussi facile à se transformer que le phénol. Ainsi l'iode en solution alcaline réagit facilement sur le pyrrole en formant du tétraiodopyrrole ou *iodol*. Le chlore ou le brome oxydent le pyrrole dans les mêmes conditions.

La nitration classique par l'acide nitrique provoque la rupture totale du cycle pyrrolique. L'acide sulfurique concentré entraîne une forte résinification du pyrrole. Sous l'action du produit d'addition de l'anhydride sulfurique et de la pyridyne le pyrrole se transforme quantitativement en *acide α-pyrrolesulfonique*, dont les sels sont des composés très stables.

On introduit un groupe carboxyle dans le cycle pyrrolique par action du gaz carbonique sur le pyrrole potassé : il se forme d'abord le sel de l'acide N-pyrroleçarboxylique, puis à 200°, le sel de l'*acide α-pyrrolecarboxylique*, réaction analogue à la réaction de préparation de l'acide salicylique à partir du phénate de sodium (p. 447).

De même il existe des dérivés organomagnésiens mixtes du pyrrole, obtenus avec le bromure d'éthylemagnésium, par exemple. Le produit de la réaction donne l'acide α-pyrrolecarboxylique, même sans élévation notable de la température.

L'action des chlorures et des anhydrides d'acides ou des esters sur le bromure de pyrrolemagnésium forme des cétones. Ainsi, le produit de la réaction du bromure de pyrrolemagnésium avec le chlorure de benzoyle est l'*α-benzoylpyrrole* (Fus. 79°) :

```
HC — CH                           HC — CH
||   ||                           ||   ||
HC   CH    + ClCOC6H5  -->        HC   C—COC6H5     + MgClBr
  \ /                               \ /
   N—MgBr                            NH
```

bromure de pyrrolemagnésium — α-benzoylpyrrole

La réaction du bromure de pyrrolemagnésium avec l'ester formique donne l'*α-pyrrolaldéhyde* (V. Tchélintsev et A. Térentiev), solide (Fus. 50°) :

```
HC — CH                    H        HC — CH
||   ||                   /         ||   ||      H
HC   CH   + C2H5O—C      -->        HC   C—C  /     + C2H5OMgBr
  \ /                   \\O           \ /      \\O
   N—MgBr                              NH
```

bromure de pyrrolemagnésium — α-pyrrolaldéhyde

Les aldéhydes et les cétones se condensent facilement avec le pyrrole, par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène en α. Ainsi, le pyrrole et le formaldéhyde en milieu alcalin forment un diol (V. Tchélintsev, B. Maksorov) :

$$\begin{matrix} HC - CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown \diagup \\ NH \end{matrix} + 2H-C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HC - CH \\ \| \quad \| \\ HOCH_2-C \quad C-CH_2OH \\ \diagdown \diagup \\ NH \end{matrix}$$

L'action sur le pyrrole des cétones aliphatiques et aromatiques a été étudiée en détail, montrant qu'il se formait d'abord des produits de condensation :

$$(C_4H_3NH)-C(C_6H_5)_2-(C_4H_3NH)$$

Ainsi, dans le pyrrole non substitué, les atomes d'hydrogène les plus réactifs sont situés en α.

Les dérivés du pyrrole se classent, selon leur stabilité, en deux groupes. Les dérivés portant des substituants du premier type, c'est-à-dire les homologues, ainsi que les hydroxy- et aminodérivés, dans lesquels les groupes —OH et $—NH_2$ sont situés sur des carbones du noyau pyrrolique, sont peu stables. Les dérivés à orienteurs du second type —COOH, $—SO_3H$, —CHO, $—COCH_3$, etc., sont plus stables. On observe un comportement identique chez les composés aromatiques et chez les dérivés du furanne.

Les composés renfermant un cycle pyrrolique sont très répandus dans les règnes animal et végétal.

303. Pyrrolidine. Par réduction, la molécule de pyrrole fixe deux atomes d'hydrogène (en position 2,5) et forme un dihydropyrrole, la *pyrroline*. Une hydrogénation plus poussée donne un tétrahydropyrrole, la *pyrrolidine*. La pyrrolidine a des propriétés semblables à celles des amines secondaires acycliques. C'est un liquide (Eb. 88,5°), à odeur d'ammoniac caractéristique, fumant fortement à l'air. Parmi les dérivés de la pyrrolidine, citons l'acide *α-pyrrolidinecarboxylique* ou *proline* :

$$\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C \quad CH-COOH \\ \diagdown \diagup \\ NH \end{matrix}$$

Cet aminoacide est, entre autres, un produit d'hydrolyse des matières protéiques.

304. Hémine et chlorophylle. Les plus importants dérivés du pyrrole sont les pigments du sang et des plantes vertes. La matière colorante du sang, l'*hémoglobine*, qui joue le rôle de vecteur d'oxygène, est une matière protéique complexe. Par hydrolyse, elle se décompose en une protéine, la *globine*, et en une matière non protéique, l'*hémine*. La molécule d'hémine renferme quatre noyaux de

pyrrole liés par des groupes méthiniques (CH=). Le centre de la molécule d'hémine est constitué par un atome de fer lié par la liaison de coordinence (pp. 202, 347).

La *chlorophylle*, pigment vert des feuilles, se compose de deux corps de structure voisine : la chlorophylle A bleu-vert, et la chlorophylle B jaune-vert. Le rôle de la chlorophylle a été précisé pour l'essentiel par les travaux de K. Timiriazev. La séparation des deux pigments fut réalisée pour la première fois par le botaniste russe M. Tswett, grâce à sa méthode chromatographique.

Les chlorophylles ont une formule de structure très voisine de celle de l'hémine. Comme celle-ci, elles renferment quatre noyaux pyrroliques et un atome de métal par molécule (fer pour l'hémine, magnésium pour les chlorophylles). La formule de la chlorophylle A est :

Les *phtalocyanines*, colorants synthétiques obtenus à partir de l'anhydride phtalique, présentent une grande ressemblance avec ces pigments naturels, quant à leur structure :

CO

$O + 2NH_3 \rightarrow 3H_2O +$

$C \equiv N$

CO

$C \equiv N$

anhydride phtalique

dinitrile phtalique

N — — N

N

CN

4 $\xrightarrow{Cu_2Cl_2}$ N — Cu — N

CN

N

N — — N

phtalocyanine de cuivre

La phtalocyanine de cuivre est à la base de la synthèse de pigments et de colorants bleus et verts de qualité, recherchés pour leur grande stabilité chimique et leurs jolis tons vifs.

305. Analyse chromatographique. Lors de l'étude chimique de la chlorophylle, on s'est heurté à de grandes difficultés pour séparer et purifier les pigments végétaux de propriétés voisines. Ceux-ci ne se distillent ni ne se séparent par recristallisation. En outre, ils se transforment très facilement par traitement chimique. Ceci explique l'importance de la méthode spéciale de séparation de ces pigments, brevetée en 1906 par le botaniste russe M. Tswett (1872-1919), et appelée *chromatographie par adsorption*.

La solution (le plus souvent dans l'essence ou le benzène) des corps à séparer est envoyée dans une colonne chromatographique, simple tube de verre rempli de poudre de kaolin, d'oxyde d'aluminium, de craie, etc. (fig. 72). Les substances dissoutes sont ainsi adsorbées dans les zones supérieures de l'adsorbant. Puis, de la même façon, on envoie dans la colonne un solvant pur qui entraîne progressivement les pigments les moins solidement retenus vers les zones infé-

rieures de l'adsorbant. Après un tel «développement», les pigments sont donc répartis en différentes zones colorées, bien visibles dans la colonne blanche de l'adsorbant. Puis on évacue avec précaution, à l'aide d'un pilon de bois, toute la colonne d'adsorbant que l'on découpe en zones de couleurs différentes.

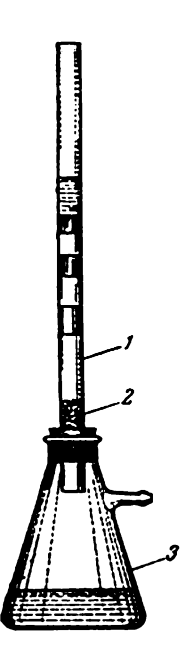


Fig. 72. Appareil pour l'analyse chromatographique
1 — colonne chromatographique; 2 — grille et tampons de coton; 3 — fiole d'Erlenmeyer

En traitant par un solvant (essence ou benzène additionné d'alcool) chaque zone de la colonne d'adsorbant, on peut en extraire totalement et isolément les pigments adsorbés, et les soumettre à toute analyse ultérieure.

La méthode de M. Tswett fut largement appliquée à la séparation de mélanges de corps que l'on ne pouvait effectuer par d'autres moyens. Grâce à elle, on isola et étudia différents corps présents en quantités infimes dans les plantes et les organismes vivants: pigments de fruits et de fleurs, vitamines, pigments des ailes de papillons (ptérines), alcaloïdes, etc.

Les méthodes d'analyse chromatographiques, fondées sur le fait que le pouvoir d'adsorption de divers corps chimiques est différent, sont largement utilisées dans les laboratoires et l'industrie, car elles permettent une détermination rapide et précise de la composition de mélanges gazeux ou liquides de corps aux propriétés chimiques et physiques voisines. Les appareils utilisés à cet effet portent le nom de *chromatographes.*

On recourt maintenant aux méthodes chromatographiques dans l'industrie, pour l'extraction et la purification de divers produits.

Dans les laboratoires, on emploie couramment la méthode de *chromatographie ascendante sur papier.*

A cet effet, on découpe dans du papier chromatographique spécial une bande de 40 à 60 cm. On applique une goutte de mélange à analyser (d'une concentration de 0,5-1 mg/ml) sur la partie inférieure de la bande à l'aide d'une pipette capillaire. Après l'avoir séchée, on suspend la bande dans une cage en verre spéciale (fig. 73) de telle sorte que son extrémité trempe dans un solvant (pour les acides aminés, par exemple, on prend un mélange d'alcool butylique, d'eau et d'acide acétique). Dès que le solvant atteint presque le sommet de la bande, on ôte cette dernière et on marque au crayon la limite supérieure (le *front*) atteinte par le solvant. Après séchage, le chromatogramme est développé par aspersion avec un indicateur

approprié au moyen d'un pulvérisateur. On obtient ainsi des taches de couleur caractéristiques de chaque constituant du mélange analysé (fig. 74). Si les constituants du mélange sont déjà colorés, leurs taches apparaissent directement sur le chromatogramme sans qu'il soit besoin de le développer.

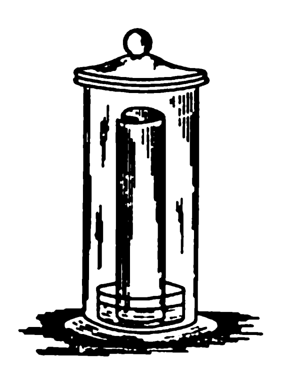


Fig. 73. Cage en verre utilisée pour la chromatographie sur papier

L'identification des constituants figurant sur le chromatogramme repose sur le fait que chaque substance possède un certain *coefficient de distribution* R_f dans les systèmes de solvants correspondants. Pour calculer ce coefficient, on mesure la distance x entre la ligne d'application (*début*) et le centre de la tache, ainsi que la distance y entre cette même ligne d'application et la ligne du front du solvant (fig. 75). La valeur de R_f s'obtient au moyen de la formule:

$$R_f = \frac{x}{y}$$

On détermine à quoi correspond la valeur de R_f ainsi obtenue d'après les tables de R_f dressées pour les diverses substances.

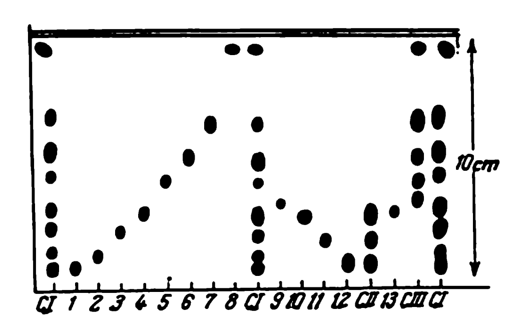


Fig. 74. Chromatogramme sur papier de sucres

La valeur de R_f dépendant de nombreux facteurs (solvant, température, etc.), la chromatographie s'effectue souvent en présence de «témoins»: on applique à 3-4 cm de la goutte de la substance à analyser, sur la même ligne de début, une ou plusieurs gouttes de solvants de corps purs dont on suppose la présence dans le mélange

et on compare la disposition des taches sur le chromatogramme développé.

La chromatographie sur papier nécessite généralement 12 à 18 heures.

Plus commode et plus rapide est la chromatographie en « couche mince ». Un adsorbant finement divisé, par exemple de l'oxyde

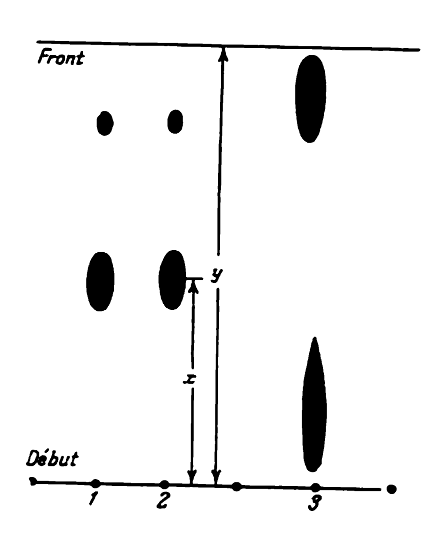


Fig.75. Détermination de la valeur de R_f par la chromatographie sur papier

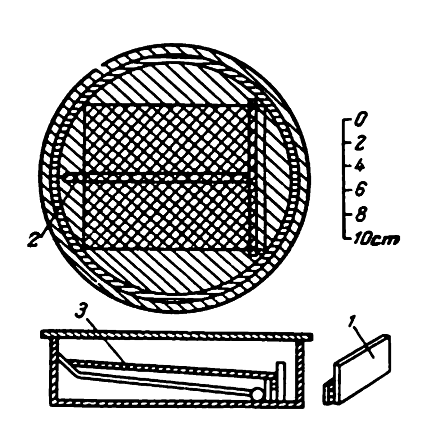


Fig. 76. Appareil utilisé pour la chromatographie en «couche mince»:
1 — plaque pour la distribution régulière de l'adsorbant; 2 — support; 3 — chromatogramme placé dans un vase clos pour y être développé

d'aluminium spécialement préparé, est réparti régulièrement sur une plaque (fig. 76) et une goutte de solution du mélange à analyser est appliquée sur la ligne de départ.

Dès que les constituants du mélange sont distribués et séparés les uns des autres dans la couche de l'adsorbant, le chromatogramme est développé avec un réactif approprié qui forme avec la substance à analyser un composé coloré (on se sert généralement de vapeurs d'iode). Ce procédé permet de réduire la durée de la chromatographie à 15-20 minutes.

GROUPE DE L'INDOLE

306. Indole (benzopyrrole). L'indole est un corps solide incolore (Fus. 52,5°; Eb. 254°):

Indole

L'indole entre dans la composition des essences de certaines fleurs (jasmin); il se forme en quantités notables lors de la putréfaction de matières protéiques et lors de la pyrogénation de la houille; en outre, on peut l'extraire des fractions correspondantes du goudron de coke. L'indole pur est utilisé en parfumerie car il communique aux mélanges de parfums une odeur agréable caractéristique, quoiqu'il ait lui-même, à l'état pur, une forte odeur fécale.

Dans la formule développée de l'indole, le noyau du pyrrole est condensé avec un noyau benzénique, comme dans le naphtalène qui provient de la condensation de deux noyaux benzéniques. La présence d'un noyau benzénique chez les dérivés de l'indole est confirmée par leurs méthodes de préparation. Ainsi, l'indole peut être obtenu (A. Tchitchibabine) par passage de vapeurs d'aniline et d'acétylène à travers un tube chauffé à 600-700°:

$$C_6H_5NH_2 + CH\equiv CH \rightarrow C_8H_6NH + H_2$$

On accroît le rendement en diluant le mélange réactionnel par du gaz carbonique. Les homologues de l'indole s'obtiennent généralement à partir des phénylhydrazones d'aldéhydes ou de cétones chauffées avec du chlorure de zinc (E. Fischer) ou du chlorure de cuivre (A. Arbouzov). Suivant cette méthode, la phénylhydrazone de l'acétone forme l'α-méthylindole (*méthylcétol*) et la phénylhydrazone de l'aldéhyde propionique le β-méthylindole (*scatol*)

$$C_6H_5-NH-N=CH-CH_2-CH_3 \rightarrow C_8H_5(CH_3)NH + NH_3$$

β-méthylindole
(scatol)

On suppose que dans le processus intervient un produit intermédiaire tautomère instable dont la structure et les propriétés sont voisines de celles de l'hydrazobenzène. La réaction (avec la phénylhydrazone de l'acétone), comme pour la formation de la benzidine, passe alors par les stades suivants:

$$H,\ NH-N{=}C(CH_3)-CH_3 \rightleftarrows H,\ NH-NH-C(=CH_2)-CH_3$$

$$H,\ NH-NH-C(=CH_2)-CH_3 \rightarrow CH{=}C(-CH_3),\ NH_2\ H_2N \xrightarrow{-NH_3}$$

$$\rightarrow CH{=}C-CH_3,\ NH$$

On peut représenter ainsi le schéma de la réaction de transformation des phénylhydrazones de l'acétophénone (formation d'α-phénylindole) et de l'aldéhyde propionique (formation de β-méthylindole).

La réactivité du noyau hétérocyclique de l'indole est plus forte que celle du cycle benzénique.

L'indole est très semblable au pyrrole quant à ses propriétés chimiques: il brunit rapidement à l'air, se condense sous l'action des acides minéraux, colore en rouge la lignine imbibée d'acide chlorhydrique. La présence du cycle benzénique renforce évidemment son caractère acide, l'indole n'a pratiquement pas de propriétés basiques; au contraire, l'hydrogène de son groupe NH est remplaçable par un métal, en présence de potassium métallique par exemple, ou même par fusion alcaline. L'analogie que présente l'indole avec le pyrrole se manifeste également lors de sa réaction avec le sulfotrioxyde de pyridine; il se forme alors, à 100°, l'*acide indolesulfonique-2*. Généralement, c'est l'atome d'hydrogène en β qui est remplacé et dont les propriétés sont semblables à celles de l'hydrogène en α du naphtalène. Ainsi, en solution alcaline diluée, l'iode réagit sur l'indole, en formant le 3-iodoindole. Les dérivés organomagnésiens de l'indole donnent des cétones avec les anhydrides et un aldéhyde avec le formiate d'éthyle. Les groupes cétonique et aldéhydique se forment en β.

Les dérivés de l'indole ont une grande importance biologique: certains sont utilisés industriellement.

307. Tryptophane. Parmi les aminoacides obtenus lors de l'hydrolyse des matières protéiques, citons le tryptophane, acide α-amino-β (indolyl-3)-propionique qui a une grande importance (Fus. 289°) :

$$CH_2-\overset{*}{C}H-COOH$$
$$NH_2$$
NH

Ainsi, la caséine du lait contient environ 1,85% de tryptophane *L* (—). L'organisme ne peut synthétiser le tryptophane, l'alimentation humaine doit donc nécessairement comprendre des protéines qui en renferment.

308. Hétéroauxine. L'hétéroauxine ou acide α-indolylacétique (Fus. 165°) :

$$CH_2-COOH$$
N

hétéroauxine

fait partie du groupe des corps naturels exerçant une influence sur la croissance des cellules végétales et qui sont responsables du phénomène de *phototropisme.*

Ces corps sont appelés *auxines* ou *phytohormones.*

Les premières expériences qui ont conduit à la découverte de ces corps datent de l'époque de Darwin ; cependant, leur nature chimique était alors inconnue. On a décelé des auxines au sommet des premières feuilles tubulaires de céréales, apparaissant lors de la croissance des semences (coléoptyles). L'hétéroauxine même fut extraite par Kögl de l'urine humaine.

Les plantes contiennent une infime quantité d'auxines : pour obtenir 0,25 g d'hétéroauxine à partir de pousses de maïs par exemple, il aurait fallu traiter environ deux milliards de pousses.

Pour isoler l'hétéroauxine à l'état pur, on utilisa la méthode chromatographique (p. 549).

Il faut souligner que le nom d'« hormones de croissance » parfois attribué à ces composés est équivoque et peut laisser croire que ces corps renferment, en quelque sorte, le principe même de la croissance des plantes. C'est une « théorie » de ce genre que développa, au siècle passé, le physiologiste allemand Sachs. Il supposait que l'origine de la formation des organes des plantes (tige, racines, fleurs) résidait dans des « matières formatrices de tige, racine, etc.. particulières ». Le caractère erroné et néfaste de cette théorie fut dénoncé par Timiriazev. Les phytohormones décrites ci-dessus ne

sont que des corps susceptibles de freiner ou de stimuler (exciter) l'évolution naturelle des processus dans l'organisme végétal. Le mécanisme de l'action des phytohormones reste un problème nécessitant une étude plus approfondie, cependant l'utilisation de ces corps donne déjà de bons résultats en agriculture.

309. Indigo. L'indigo était déjà connu dans la Grèce antique. Il était importé des Indes où on l'extrayait de plantes du type *Indigofera*. En Europe, en Russie en particulier, l'indigo était tiré de la plante *Isatis tinctoria*. La couleur vive et solide des tissus teints par l'indigo lui confère une grande valeur.

De nombreux chimistes étudièrent l'indigo. Vers 1840, l'académicien russe J. Fritsche (1808-1871) purifia l'indigo et l'obtint pour la première fois à l'état cristallisé. Par fusion alcaline, il réussit à en extraire une huile qu'il appela aniline. Lorsqu'en 1842, N. Zinine obtint, par réduction du nitrobenzène, son « benzidame », Fritsche démontra l'identité de ce dernier avec l'aniline qu'il avait découverte antérieurement. Fritsche tira également l'acide anthranilique (*o*-aminobenzoïque) de l'indigo. Plus tard, M. Nentski (1847-1901), étudiant l'indigo, détermina sa tension de vapeur et remarqua que l'indole se transformait partiellement en indigo par oxydation.

Les travaux de Bayer, essentiels pour l'étude de l'indigo, furent couronnés en 1880 par la détermination de la structure et par la réalisation de la synthèse de ce colorant.

C. Heumann réalisa la première synthèse industrielle de l'indigo par oxydation du napthalène (provenant du goudron de houille) en acide phtalique qui fut transformé en phtalimide, puis, par réaction de Hoffmann (p. 339), en acide anthranilique:

$$C_{10}H_8 \xrightarrow{O} C_6H_4(COOH)_2 \xrightarrow{NH_3} C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NH \xrightarrow[NaClO]{NaOH} C_6H_4\begin{matrix}COONa\\NH_2\end{matrix}$$

Traité par l'acide monochloracétique, l'acide anthranilique se transforme en acide *o*-phénylglycinecarboxylique:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NH-H\end{matrix} + Cl-CH_2COOH \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NH-CH_2-COOH\end{matrix} + HCl$$

acide anthranilique — acide *o*-phénylglycinecarboxylique

dont la fusion alcaline provoque la déshydratation et la cyclisation :

$+ NaOH \rightarrow$ ... $+ 2H_2O$

sel de l'acide indoxylique

Le sel de l'acide indoxylique formé, traité par l'air en solution alcaline, se décarboxyle et donne l'*indoxyle* qui s'oxyde en indigo précipitant sous forme de flocons bleu foncé :

$\rightarrow$ ... $+ CO_2$

indoxyle

$+ O_2 +$ ... $\rightarrow$

$\rightarrow$ ... $+ 2H_2O$

indigo bleu (forme *trans*)

Selon des recherches récentes, l'indigo ne correspond pas à la forme *cis*, mais à la forme *trans* ; sa structure peut donc se représenter par la formule :

indigo

L'indigo bleu, ou indigotine, est une poudre bleu foncé (Fus. 390°) qui se sublime en se décomposant partiellement. L'indigo n'est pas soluble dans les solvants classiques mais il l'est à chaud dans l'aniline. Oxydé par l'acide nitrique, l'indigo se transforme en *isatine*.

à cristaux rouge orangé (Fus. 201°):

isatine

En distillant l'indigo en présence de limaille de zinc, Bayer obtint l'indole dont il prouva la structure en réalisant la synthèse.

L'indigo étant insoluble dans l'eau, on le transforme généralement, pour la teinture, en indigo blanc ou *leucoindigo* qui est obtenu par réduction ménagée de l'indigo en milieu alcalin (réduction des groupes carbonyles participant au système de liaisons conjuguées):

$$\text{indigo bleu} + H_2 \xrightarrow{NaOH} \text{leucoindigo}$$

Pour teindre un tissu, on l'imprègne d'une solution alcaline incolore de leucoindigo, puis on l'expose à l'air. Le leucoindigo, très sensible à l'action de l'oxygène de l'air, s'oxyde en pigment bleu insoluble ou colorant de cuve (p. 504).

Par bromation ou chloration de l'indigo, on obtient des colorants plus résistants au frottement et à la lumière. Les halogènes se situent en 5,5′ et 7,7′.

En 1909-1911, Friedlander étudia le pourpre antique et en établit la structure. Toute l'étude de Friedlander porta sur 1,4 g de ce pourpre, extrait de 12 000 mollusques. Elle prouva que le pourpre antique était le dibromoindigo:

pourpre antique

GROUPE DES AZOLES

On appelle *azoles* les hétérocycles pentagonaux renfermant deux hétéroatomes dont l'un au moins est un atome d'azote

Les plus importants sont :

```
HC₄—₃N      HC₄—₃N      HC₄—₃N      HC₄—₃CH
 ||   ||     |    ||     ||   ||     ||   ||
HC⁵  ²CH    HC⁵  ²CH    HC⁵  ²CH    HC₅  ₂N
  \ 1 /       \ 1 /       \ 1 /       \ 1 /
    O           S          NH          NH
```

oxazole thiazole imidazole pyrazole

Les corps de ces groupes sont nombreux et variés. Nous n'en examinerons que quelques-uns.

310. Sulfathiazole. Le sulfathiazole (Fus. 202°) est un médicament dont la structure est voisine de celle du prontosil blanc (p. 477) :

```
HC — N
||   |
HC   C—NH—SO₂—C₆H₄—NH₂
  \ /
   S
```

On l'obtient à partir du chlorure de l'acide sulfanilique acylé et du 2-aminothiazole en saponifiant le produit obtenu.

311. Pénicilline. En 1928, un biologiste anglais, Fleming, observait l'inhibition du développement d'une culture de *Staphilococcus aureus* par une colonie de moisissure qui y était accidentellement tombée. Fleming attribua cette influence à un corps sécrété par la colonie, qu'il appela *pénicilline*. La pénicilline est un des plus importants antibiotiques, c'est-à-dire des corps élaborés par différents organismes et pouvant paralyser à faible dose l'activité microbienne *. La pénicilline est élaborée par certaines espèces de la moisissure *Penicillium*. Au cours de la seconde guerre mondiale, un groupe de biologistes et de chimistes anglais réussirent à extraire et à étudier les substances bactéricides élaborées par cette moisissure.

Il s'avéra que la pénicilline pouvait paralyser l'activité des bactéries pathogènes à la dilution d'une partie pour 50 000 000 de parties d'eau. Simultanément, même à forte concentration, les pénicillines ne sont pas toxiques pour l'homme.

L'analyse chimique montra que la pénicilline était un mélange de corps de structures voisines. Sa formule générale comporte un hétérocycle de thiazolidine (thiazole hydrogéné) :

```
      HOOC—CH—N — CO
CH₃\      |   |    |
    C     CH—CH—NH—COR
CH₃/  \  /
       S
```

* L'activité antibiotique des moisissures fut établie pour la première fois en 1870-1871 par les médecins russes V. Manasséine et N. Polotebnev, qui montrèrent, dans une série de travaux, la possibilité d'utiliser des moisissures pour soigner les plaies purulentes, la furonculose, etc.

Le radical R diffère selon les pénicillines:

La pénicilline F comporte le radical	$-CH_2CH=CH-CH_2CH_3$	penténylе
» » G » » »	$-CH_2C_6H_5$	benzyle
» » X » » »	$-CH_2C_6H_4OH$	hydroxybenzyle
» » K » » »	$-CH_2(CH_2)_5CH_3$	*n*-heptyle
» » V » » »	$-CH_2OC_6H_5$	phénoxyméthyle

En 1957, aux U.S.A., Sheehan et ses collaborateurs réalisèrent la synthèse intégrale de la *phénoxyméthylpénicilline*.

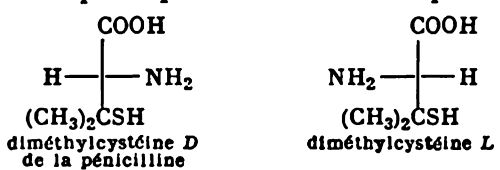
Comme le montre la formule de la pénicilline, ce composé doit être chimiquement peu stable puisqu'il comprend un cycle lactamique à quatre chaînons. La pénicilline s'hydrolyse en effet facilement sous l'action des acides.

L'un des produits d'hydrolyse de la pénicilline est l'acide α-amino-β-thiol (diméthylcystéine), dit *pénicillamine*:

$$(CH_3)_2C(SH)-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$$

pénicillamine

On a montré que cet acide appartient à la série des aminoacides dextrogyres, et non à la série lévogyre qui comprend tous les aminoacides des matières protéiques naturelles classiques:



diméthylcystéine *D* de la pénicilline   diméthylcystéine *L*

D'importants travaux sont effectués en U.R.S.S. concernant la préparation de la pénicilline et d'autres antibiotiques (citons ceux de Z. Ermolïéva).

Un antibiotique très important, efficace, contre toute une série de maladies, est sécrété par un microbe du sol. Cet antibiotique, nommé *gramicidine* S (soviétique), découvert en 1942 par G. Gaouzé et M. Brajnikova, renferme un décapeptide cyclique complexe, formé de cinq paires d'aminoacides: proline, valine, ornithine, leucine, phénylalanine en quantités équimoléculaires. Les quatre premières ont une configuration *L*, et la phénylalanine appartient à la série *D*. La synthèse intégrale de cet antibiotique fut mise au point en 1956 en Suisse (R. Schwitzer et P. Zieber).

312. Antipyrine et amidopyrine. Divers médicaments appartiennent au groupe des pyrazolones substituées:

$$\begin{array}{ccc} H_2C - CH & & HC - CH \\ | \quad\;\; \| & \rightleftarrows & \| \quad\;\; \| \\ O=C \quad N & & HO-C \quad N \\ \diagdown \; \diagup & & \diagdown \; \diagup \\ NH & & NH \end{array}$$

pyrazolone-5

En chauffant la phénylhydrazine avec l'acétylacétate d'éthyle, on obtient la 1-phényl-3-méthylpyrazolone :

$$CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + H_2N-NH-C_6H_5 \longrightarrow \underset{\text{1-phényl-3-méthylpyrazolone}}{\overset{H_2C\,-\,C-CH_3}{O=C\quad N}\ \ (N-C_6H_5)} + H_2O + C_2H_5OH$$

Parmi ses dérivés, il faut citer l'*antipyrine* (*analgésine*), utilisée comme antipyrétique, analgésique. On la prépare en traitant la phénylméthylpyrazolone par l'iodure de méthyle ou le sulfate de diméthyle. La phénylméthylpyrazolone réagit sous forme tautomère :

$$\overset{H_2C\,-\,C-CH_3}{O=C\quad N}\ (N-C_6H_5) \rightleftarrows \overset{HC\,=\,C-CH_3}{O=C\quad NH}\ (N-C_6H_5) \xrightarrow{CH_3I} \underset{\text{antipyrine}}{\overset{HC\,=\,C-CH_3}{O=C\quad N-CH_3}\ (N-C_6H_5)}$$

La diméthylaminoantipyrine est nommée *amidopyrine* (*pyramidon*), c'est un antipyrétique et antinévralgique. On la prépare en traitant l'antipyrine par l'acide nitreux, introduisant ainsi un groupe nitrosé en 4, qui est ensuite réduit en groupe aminé. Le produit obtenu est enfin soumis à l'action de l'iodure de méthyle :

$$\overset{HC\,=\,C-CH_3}{O=C\quad N-CH_3}\ (N-C_6H_5) \xrightarrow{+HNO_2} \overset{ON-C\,=\,C-CH_3}{O=C\quad N-CH_3}\ (N-C_6H_5) \xrightarrow{+2H_2}$$

$$\longrightarrow \overset{H_2N-C\,=\,C-CH_3}{O=C\quad N-CH_3}\ (N-C_6H_5) \xrightarrow{+2CH_3I} \underset{\text{amidopyrine}}{\overset{(CH_3)_2N-C\,=\,C-CH_3}{O=C\quad N-CH_3}\ (N-C_6H_5)}$$

L'histoire de la découverte des propriétés médicinales de l'antipyrine et de ses dérivés est intéressante. Vers 1880, L. Knorr, étudiant un des produits de condensation de l'acétylacétate d'éthyle avec la phénylhydrazine, le considéra à tort comme un dérivé de la quinoléine hydrogénée. Supposant qu'il avait les propriétés de la quinine, il l'essaya comme médicament et, pour améliorer sa solubilité, il le traita par l'iodure de méthyle. A l'usage, on découvrit l'action antipyrétique de la préparation, puis on le nomma médicalement « antipyrine ». Cette découverte suscita un grand intérêt pour les dérivés de la pyrazolone en tant que médicaments.

313. Pilocarpine. Le groupe de l'imidazole comprend un alcaloïde très précieux, la pilocarpine (Fus. 34°), extraite de certaines espèces de plantes africaines (*Pilocarpus pennatifolius*) :

```
                                       CH—N
                                       ‖   ‖
C2H5—CH—CH—CH2—C   CH
         |      |                \  /
    O=C    CH2               N—CH3
         \   /
          O
```

pilocarpine

La pilocarpine excite l'activité des glandes salivaires, sudoripares et digestives. Elle est particulièrement efficace contre les maladies des yeux, provoquant un rétrécissement pupillaire et abaissant la pression intraoculaire. La synthèse de la pilocarpine fut réalisée en 1936 par N. Préobrajenski.

HÉTÉROCYCLES HEXAGONAUX

GROUPE DU PYRANNE

Les plus importants des hétérocycles hexagonaux possédant un atome d'oxygène sont les dérivés du γ-pyranne (1,4-pyranne). Le γ-pyranne même n'a pas encore été isolé. Son dérivé tétrahydrogéné est l'éther interne de pentanediol-1,5, qui se cyclise à chaud en présence d'acide sulfurique à 60 % :

$$\begin{array}{ccc} & \overset{\gamma}{C}H_2 & \\ / & ^4 & \backslash \\ HC^5 & & {}^3CH\ \beta \\ \| & & \| \\ HC^6 & & {}^2CH\ \alpha \\ \backslash & {}_1 & / \\ & O & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ / & & \backslash \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ \backslash & & / \\ & O & \end{array}$$

γ-pyranne (inconnu) — tétrahydropyranne

Rappelons que les hexoses (aldoses ou cétoses, p. 294) sont des systèmes cycliques, le plus souvent des hétérocycles hexagonaux ou « pyranoses » :

$$\begin{array}{ccc} & CH{-}OH & \\ / & & \backslash \\ HO{-}HC & & CH{-}OH \\ | & & | \\ HO{-}HC & & CH{-}CH_2OH \\ \backslash & & / \\ & O & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} & CH{-}OH & \\ / & & \backslash \\ HO{-}HC & & CH{-}OH \\ | & & | \diagup OH \\ H_2C & & C \\ \backslash & & / \diagdown CH_2OH \\ & O & \end{array}$$

aldohexoses — cétohexoses

Les plus répandus dans la nature sont les dérivés du pyranne oxydé ou γ-pyrone. Avant de les examiner, nous décrirons les propriétés particulières des dérivés les plus simples de la γ-pyrone.

314. γ-pyrone et sels de pyroxonium. La γ-pyrone (Fus. 32° ; Eb. 217°) fut préparée pour la première fois par décarboxylation

de l'*acide chélidonique*:

```
          C=O                           C=O
         /   \                         /   \
       HC     CH          -2CO2      HC     CH
       ||     ||          ---->      ||     ||
H|OOC|—C      C—|COO|H               HC     CH
         \   /                         \   /
           O                             O

     acide                           γ-pyrone
  chélidonique
```

L'acide chélidonique (acide γ-pyrone-2,6-dicarboxylique) doit son nom à la plante, *Chelidonium majus* (chélidoine), dont il fut extrait pour la première fois. Il a été synthétisé à partir de l'oxalate d'éthyle et de l'acétone suivant le schéma;

```
COOC2H5                COOC2H5                 COOC2H5
|                      |                       |
CO|OC2H5 H|CH2         CO—CH2                  C=CH
           |                |         -H2O    /    \
        +  C=O   -->        C=O      ----> O        CO
           |                |                 \    /
CO|OC2H5 H|CH2         CO—CH2                  C=CH
|                      |                       |
COOC2H5                COOC2H5                 COOC2H5
```

Le premier stade de la réaction se déroule suivant le schéma de la condensation de Claisen, sous l'action de l'éthylate de sodium; la cyclisation s'accomplit lors de l'ébullition du produit obtenu avec l'acide chlorhydrique.

La γ-pyrone est très soluble dans l'eau, sa solution ayant une réaction neutre. Les propriétés de la γ-pyrone et de ses dérivés sont assez originales. Ainsi, le groupe carbonyle ne peut être décelé à l'aide des réactifs classiques: hydroxylamine, phénylhydrazine. La réduction s'effectue difficilement. L'hydrogénation de la γ-pyrone en présence de palladium donne la tétrahydropyrone. La γ-pyrone possède certaines propriétés aromatiques: traitée par le brome en présence de chlorure ferrique, elle forme un produit d'addition jaune, le perbromure, qui par entraînement à la vapeur d'eau se transforme en 3-bromo- et 3,5-dibromopyrone.

Le cycle de la γ-pyrone est plus sensible aux alcalis et s'ouvre facilement sur la liaison oxygène: ainsi, traitée par un alcali, la 2,6-diméthylpyrone forme une tricétone, l'heptanetrione:

```
          O                  ⌈        O         ⌉               O
          ||                 |        ||        |               ||
          C                  |        C         |               C
         /  \                |       /  \       |              /  \
       HC    CH      H2O     |     HC    CH     |           H2C    CH2
       ||    ||     ---->    |     ||    ||     |   -->      |      |
CH3—C        C—CH3           | CH3—C      C—CH3 |      CH3—C        C—CH3
         \  /                |     |      |     |            ||     ||
          O                  ⌊     OH     OH    ⌋            O      O
```

La propriété la plus originale des γ-pyrones est leur aptitude à former avec les acides forts des sels du type oxonium (appelés *sels de pyroxonium*). Dans ce cas les sels d'oxonium s'obtiennent par fixation de l'ion hydrogène à différents composés oxygénés (par le couple d'électrons libre de l'atome d'oxygène) ; la réaction est semblable à celle de la formation des sels d'ammonium.

La formation des sels de pyroxonium s'effectue ainsi :

```
      C=O                 ┌    C—OH⁻┐
     /   \       +        │   //  \ │
   HC     CH     H   →    │ HC     CH│
   ||     ||  +  —        │  |     ||│
   HC     CH     Cl       │ HC     CH│  Cl⁻
     \   /                │   \\  /  │
       O                  └     O+   ┘
```

Grâce à la fixation du proton l'oxygène porte une charge positive, et le noyau de la pyrone acquiert une structure semblable à celle du benzène, ce qui peut expliquer la stabilité de la γ-pyrone en milieu acide.

Ce mécanisme de transformation est confirmé par la fixation des iodures d'alcoyle par la pyrone et ses dérivés. Ainsi, la 2,6-diméthylpyrone forme avec l'iodure de méthyle l'iodure de 4-méthoxy-2,6-diméthylpyroxonium, qui se transforme, en présence d'ammoniac, en 4-méthoxy-2,6-diméthylpyridine :

```
          C=O                     ┌      C—OCH3     ┐
         /   \                    │     //   \      │
       HC     CH        +CH3I     │   HC      CH    │  I⁻   +2NH3
       ||     ||       ——————→    │    |      ||    │     ——————————→
 CH3—C       C—CH3               │ CH3—C      C—CH3│     −NH4I; −H2O
         \   /                    │     \\   /      │
           O                      └       O+        ┘

                         C—OCH3
                        //   \
                      HC      CH
                 →     |      ||
                  CH3—C       C—CH3
                        \\   /
                          N
```

315. Chromone. On connaît de nombreux pigments naturels dérivés de la γ-benzopyrone ou chromone (Fus. 59°) :

```
       CH   C=O
     //5 \ / 4\
   HC6    C    3CH
    |     ||    ||
   HC7    C    2CH
     \\8 / \ 1 /
       CH    O
```

chromone

De nombreuses matières colorantes jaunes et brunes tirées de l'écorce et de lignine de diverses plantes et de fleurs sont des dérivés hydroxylés de la 2-phénylchromone ou *flavone*. La flavone se trouve dans le pollen qui recouvre la surface de certaines fleurs et feuilles. La *chrysine* (dihydroxyflavone) est le pigment jaune des bourgeons de peuplier. La *lutéoline* (tétrahydroxyflavone) s'extrait des pétales du réséda jaune et d'autres fleurs. La *quercétine* (pentahydroxyflavone) est le pigment d'un quercitron, chêne tinctorial américain (*Quercus tinctoria*). L'écorce du quercitron sert à teindre la laine et la soie. La quercétine se trouve dans de nombreuses plantes, notamment le houblon, le thé, la giroflée jaune, les fleurs de tussilage, etc.

OH O

HO O

chrysine

OH O

OH

OH

HO O

lutéoline

OH O

OH

OH

OH

HO O

quercétine

La plupart des flavones sont des solides jaunes à point de fusion élevé, solubles dans l'alcool, les alcalis (propriétés phénoliques) et les acides (caractère oxonium) dilués. Le chlorure ferrique leur fait prendre des colorations caractéristiques : vert foncé, brun-rouge.

316. Anthocyanosides. La coloration vive d'un grand nombre de fleurs et de fruits est due à la présence de nombreux pigments, de structure et de caractère chimiques souvent très voisins. La séparation de ces pigments est réalisée grâce à la méthode chromatographique (p. 549).

Willstätter *, qui fut le premier à étudier ces corps, les appela *anthocyanosides* **. Il est curieux de constater que l'étonnante diver-

---

* *Richard Willstätter* (1872-1942), chimiste organicien allemand, effectua d'importants travaux concernant l'étude de la structure de la chlorophylle, la chimie des enzymes et des processus d'assimilation du gaz carbonique par les plantes. Pour ses mérites scientifiques, Willstätter fut élu membre étranger de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.

** Du grec *anthos*, fleur.

sité des couleurs des fleurs est due à des composés qui sont à peu près tous de même type.

Les anthocyanosides sont des hétérosides, corps qui renferment des glucides et des composés autres que les glucides, les *anthocyanidols*. Les pigments jaunes, comme on l'a montré plus haut, sont des dérivés du groupe de la flavone. Les pigments des fleurs rouges et bleues se rattachent à un groupe de sels d'oxonium du 2-phénylchromène (ne contenant pas le groupe carbonyle).

Les plus répandus sont, à l'état de sels, le *pélargonidol*, le *cyanidol* et le *delphinidol* *:

chlorure de pélargonidol

chlorure de cyanidol

chlorure de delphinidol

Les analogies et les différences entre ces anthocyanidols apparaissent lors de leur fusion alcaline. Le cycle pyrannique est alors rompu. La partie gauche de la molécule, identique chez tous ces composés, se transforme en phloroglucinol (1,3,5-trihydroxybenzène). Les parties droites des molécules donnent pour le pélargonidol : l'acide *p*-hydroxybenzoïque ; pour le cyanidol : l'acide protocatéchique ; pour le delphinidol : l'acide gallique (3,4,5-trihydroxybenzoïque). La structure des anthocyanosides a été confirmée par leur synthèse.

Les anthocyanosides ont une couleur qui dépend d'une série de facteurs. Ainsi, l'accroissement du nombre des hydroxyles dans la molécule fait virer les sels d'oxonium du rouge-orangé au rouge-violet (le changement de couleur des bases est moins caractéristique). L'union des sels métalliques avec les bases des anthocyanosides donne des nuances bleu foncé. L'acidité du milieu joue également un rôle important. Le brusque changement de couleur en fonction de

* Anciennement pélargonidine, cyanidine, delphinidine (anthocyanidines).

pH doit dépendre de la variation de structure du cyanidol :

$$\left[\text{HO}\cdots\overset{+}{\text{O}}\cdots(\text{OC}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_2\cdots\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\right]\text{Cl}^- \qquad \text{HO}\cdots\text{O}\cdots(\text{OC}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_2\cdots\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{=O}$$

sels d'oxonium du cyanidol — base du cyanidol

Dans les conserves de fruits qui ont des emballages de fer-blanc, il se produit souvent un changement de couleur dû à la formation de composés du pigment avec les sels d'étain.

La teneur en pigments des pétales varie dans de très larges proportions. Ainsi, alors que la teneur en pigment du bleuet n'est que de 0,75 % du poids sec, celle du dahlia rouge atteint 20 % et celle des pensées bleu foncé 33 %.

GROUPE DE LA PYRIDINE

317. **Pyridine.** La pyridine, ses homologues et d'autres bases pyridiques furent découverts pour la première fois dans l'huile d'os. Actuellement, la matière première de la pyridine est le goudron de houille.

La pyridine est un liquide incolore, d'odeur désagréable caractéristique (Fus. —42° ; Eb. 115° ; d_4^{20} = 0,982) :

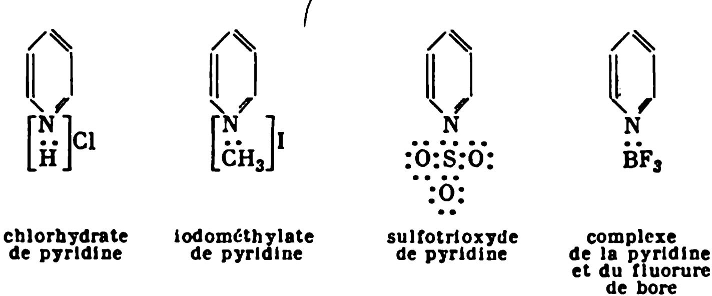
$$\begin{array}{c} \gamma \\ \text{CH} \\ \text{HC}^5 \quad {}^3\text{CH}\,\beta \\ \text{HC}_6 \quad {}_2\text{CH}\,\alpha \\ \text{N} \end{array}$$

pyridine

Elle est miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un excellent solvant de nombreux composés organiques. Elle dissout également de nombreux sels minéraux : $CuCl_2$, Cu_2Cl_2, $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $AgNO_3$. La solution de permanganate de potassium dans la pyridine est utilisée pour oxyder des corps organiques.

Par certaines propriétés, la pyridine est semblable au benzène. Comme lui, elle est très stable vis-à-vis des acides et des oxydants. La pyridine est une amine tertiaire et possède des propriétés basiques nettes mais assez faibles : elle forme des sels avec les acides ; elle donne de nombreux produits d'addition avec les anhydrides, avec différents sels et halogénures.

La liaison s'effectue alors par l'intermédiaire du couple d'électrons libres de l'azote :



chlorhydrate de pyridine — iodométhylate de pyridine — sulfotrioxyde de pyridine — complexe de la pyridine et du fluorure de bore

L'hydrogène naissant (lors de l'action du sodium métallique en milieu alcoolique par exemple) et l'hydrogène en présence de platine réduisent la pyridine en hexahydropyridine ou *pipéridine* :

$$\text{pyridine } (C_5H_5N) + 3H_2 \longrightarrow \text{pipéridine } (C_5H_{10}NH)$$

pyridine — pipéridine

L'action du chlore ou du brome sur la pyridine donne des produits de l'addition instables de l'halogène à l'azote. L'introduction des halogènes dans le noyau en β ne se produit qu'à chaud, vers 300-400°. De même, il faut chauffer jusqu'à 300° la pyridine avec l'acide sulfurique pour obtenir l'acide pyridinesulfonique-3. Enfin on obtient la 3-nitropyridine en traitant la pyridine par un mélange de nitrate de potassium et d'acide sulfurique à 300°.

Les réactions de la pyridine avec les réactifs alcalins sont beaucoup plus faciles. En chauffant la pyridine avec l'amidure de sodium, on obtient facilement les α- et *γ-aminopyridines* (A. Tchitc hibabine) :

$$C_5H_5N + NaNH_2 \xrightarrow{-H_2} C_5H_4N\text{—NHNa} \xrightarrow{+H_2O} C_5H_4N\text{—}NH_2$$

α-aminopyridine

L'α-aminopyridine (Fus. 57,5°) est utilisée pour préparer de nombreux dérivés de la pyridine, notamment elle servait à fabri-

quer un sulfamide très important, la *sulfidine* *:

$$CH_3CO{-}NH{-}C_6H_4{-}SO_2Cl + NH_2{-}C_5H_4N \xrightarrow{-HCl}$$

chlorure d'acide acétylsulfanilique

$$\rightarrow CH_3CONH{-}C_6H_4{-}SO_2{-}NH{-}C_5H_4N \xrightarrow{+NaOH}$$

$$\rightarrow CH_3COONa + NH_2{-}C_6H_4{-}SO_2{-}NH{-}C_5H_4N$$

sulfidine

Les alcalis caustiques agissent à chaud sur la pyridine comme l'amidure de sodium : de l'hydrogène se dégage et on obtient les α- et γ-hydroxypyridines. Ces composés peuvent être préparés par action de l'acide nitreux sur les aminopyridines correspondantes. Les hydroxypyridines sont semblables aux phénols : elles donnent une réaction colorée avec le chlorure ferrique et sont solubles dans les alcalis dilués. Les α- et γ-hydroxypyridines sont des solides (Fus. 107° et 148°) ; elles se transforment en composés cétoniques tautomères, les *pyridones* :

$$HO{-}C_5H_4N \rightleftarrows O{=}C_5H_4NH \qquad HO{-}C_5H_4N \rightleftarrows O{=}C_5H_4NH$$

α-hydroxypyridine α-pyridone γ-hydroxypyridine γ-pyridone

Les acides carboxyliques dérivés de la pyridine peuvent être obtenus par action des oxydants forts sur les homologues et autres dérivés de la pyridine. Ainsi, à partir de la 2-méthylpyridine (*α-picoline*), obtient-on l'*acide picolique* (pyridinecarboxylique-2). Citons l'*acide nicotinique* (pyridinecarboxylique-3) qui fond à 234° et qui peut être obtenu par oxydation de la nicotine par l'acide nitrique

* Toxique pour l'homme, la sulfidine est remplacée maintenant par d'autres sulfamides : dérivés d'aminothiazole, d'aminopyrimidine, d'aminopyrazole, etc.

ou par chauffage de l'acide quinoléique (p. 573). L'acide nicotinique est un des plus importants constituants du groupe des vitamines B. L'amide nicotinique (nicotinamide) est généralement appelé vitamine PP (Préventive de la Pellagre).

318. Nicotine. Aux dérivés de la pyridine se rattache un très important alcaloïde, la *nicotine* $C_{10}H_{14}N_2$:

```
          CH2—CH2
   /\    *|    |
  |  |—CH    CH2
  |  ||   \  /
   \/      N
   N       |
          CH3
```

nicotine

La nicotine (Eb. 247°) se trouve sous forme de citrate à raison de 2 à 3 %, dans les feuilles de tabac (*Nicotiana tabacum*). Le tabac fut pour la première fois importé l'Amérique en Europe par un Français établi au Portugal, Nicot. L'alcaloïde naturel est lévogyre. La première synthèse de la nicotine fut réalisée par Pictet en 1904.

La nicotine est un des plus violents poisons, sa toxicité est comparable à celle de l'acide cyanhydrique. Il est intéressant de signaler que la nicotine lévogyre (naturelle) est au moins deux fois plus toxique que l'isomère dextrogyre. On peut obtenir à bon marché la nicotine par la poussière de tabac provenant des fabriques de tabac. Les extraits aqueux renfermant de la nicotine sont utilisés en tant qu'agent insecticide puissant.

319. Pipéridine. En réduisant la pyridine par le sodium en solution alcoolique (réaction de Vychnegradski), on obtient l'hexahydropyridine ou pipéridine (Fus. —9°; Eb. 106°). C'est une base secondaire forte:

```
      CH2
     /   \
  H2C     CH2
   |       |
  H2C     CH2
     \   /
       N
```

pipéridine

Le noyau de la pipéridine est contenu dans de nombreux alcaloïdes (A. Vychnegradski). L'un des plus simples, la *coniine* ou α-propylpipéridine (Eb. 166°), est l'alcaloïde d'une plante toxique, la ciguë ou *Conium maculatum*. La coniine possède un carbone asymétrique. L'alcaloïde naturel est dextrogyre.

En 1930, A. Orékhov réussit à extraire et à étudier l'alcaloïde que contient une mauvaise herbe très répandue dans l'Asie centrale,

Anabasis aphylla, qu'il nomma *anabasine*:

```
      CH2
     /  \
  H2C    CH2
   |     |*
  H2C    C—CH2CH2CH3
     \  / \
      NH   H

     coniine
```

```
                CH2
               /  \
            H2C    CH2
   /\\       |      |
  ||  |—HC          CH2
   \\/           \  /
    N             NH

          anabasine
```

L'anabasine ou α (β-pyridyl)-pipéridine est un liquide qui bout à 145° sous 15 mm Hg. Sa formule est celle de la nicotine dans laquelle on remplace la pipéridine par le groupe méthylpyrrolidine. L'anabasine est un agent insecticide très puissant, utilisé en agriculture sous forme de base libre ou, plus fréquemment, de sel sulfurique, le sulfate d'anabasine.

GROUPE DE LA QUINOLÉINE

320. Quinoléine. La quinoléine C_9H_7N est la benzopyridine. Par sa structure et certaines de ses propriétés, elle est semblable au naphtalène:

```
      CH    CH
     //5\  /4\\
  HC6    C    3CH
   |     ||     |
  HC7    C    2CH
     \\8/ \1//
      CH    N
```

quinoléine

La quinoléine fut découverte par Gerhardt en 1842, lors de la distillation d'un mélange d'alcaloïdes de l'écorce de quinquina en présence de soude caustique. La structure de la quinoléine fut établie tant par ses diverses synthèses que par ses différentes réactions. On la prépare généralement suivant la méthode de Skraup: en chauffant un mélange d'aniline, de glycérol et de nitrobenzène dans l'acide sulfurique. Le processus semble passer par les stades intermédiaires suivants: sous l'action de l'acide sulfurique, le glycérol se déshydrate en donnant l'acroléine:

```
                          -2H2O   [            H ]         
CH2——C——CH                ——→     [ CH2=C=C<     ]  →  CH2=CH—C≤H
|   / \  |\                       [          OH  ]            \O
OH H  OH H OH

glycérol                                            acroléine
```

L'acroléine forme avec l'aniline un produit d'addition qui se condense sous l'action de l'acide sulfurique en dihydroquinoléine. Cette dernière est oxydée par le nitrobenzène en quinoléine:

O=CH, CH, CH_2 ; CH_2 ; CH_2 ; NH ; H+ ; énolisation

aniline acroléine

HO –CH ; H ; CH ; CH_2 ; NH ; $-H_2O$; CH ; CH ; CH_2 ; NH ; +O ; N ; $+H_2O$

dihydro-quinoléine quinoléine

On trouve la quinoléine et ses homologues dans le goudron de houille. La quinoléine est un liquide à point d'ébullition élevé (Eb. 237,7° ; Fus.—19,5°), peu soluble dans l'eau, à l'odeur caractéristique.

Les propriétés chimiques de la quinoléine s'expliquent parfaitement si on la considère comme une benzopyridine. Comme la pyridine, la quinoléine est une base tertiaire faible qui forme des sels avec les acides minéraux et des sels de base ammonium quaternaire avec les iodures d'alcoyle.

Lors de l'oxydation de la quinoléine, par le permanganate de potassium par exemple, le cycle pyridinique le plus stable n'est pas modifié, et on obtient l'acide pyridinecarboxylique-2,3 ou *acide quinoléique*:

N ; $+O_2$; COOH ; N ; COOH ; $+2CO_2+H_2O$

quinoléine acide quinoléique

Comme la pyridine, la quinoléine réagit avec l'amidure de sodium, ce qui donne les α- et γ-aminoquinoléines (réaction de Tchitchibabine). Soumise à la fusion alcaline, elle se transforme en α-hydroxyquinoléine qui, comme l'hydroxypyridine, peut passer sous forme cétonique: *carbostyrile.*

Les réactifs oxygénés attaquent très difficilement le cycle pyridinique, c'est pourquoi les réactions de substitution s'orientent plutôt vers le noyau benzénique selon des lois analogues à celles que l'on a observées dans la cas du naphtalène : par analogie avec les positions α du naphtalène, les positions les plus réactives de la quinoléine sont 5 et 8. Ainsi, la nitration de la quinoléine fournit d'abord des mononitroquinoléines sous forme d'un mélange de parties à peu près égales de 5- et 8-nitroquinoléines. La sulfonation de la quinoléine fut réalisée pour la première fois par N. Lioubavine (1870). L'acide sulfurique fumant forme à froid la 8-sulfoquinoléine, qui se transpose à chaud en 6-sulfoquinoléine, transposition semblable à celle de l'acide α-naphtalènesulfonique en son isomère β.

La réduction de la quinoléine fut réalisée pour la première fois par A. Vychnegradski. L'hydrogénation porte d'abord sur le cycle pyridinique, et il se forme les dihydro- et tétrahydroquinoléines.

Parmi les dérivés de la quinoléine, il faut signaler la 8-hydroxyquinoléine :

N

OH

8-hydroxyquinoléine

qui peut être obtenue par action d'un alcali caustique sur le dérivé sulfoné correspondant. Elle s'appelle également *oxine*.

L'oxine est un réactif d'analyse très précieux : grâce à elle, on peut déceler et doser quantitativement le cuivre, le zinc, le cadmium et d'autres métaux sous forme de précipités peu solubles (voir § 96, p. 202).

321. Quinine et préparations antipaludéennes. L'alcaloïde quinine est un médicament très important, utilisé dans le traitement du paludisme.

S'appuyant sur ses études de la quinine et d'autres bases végétales, A. Vychnegradski, en 1878-1880, eut le premier l'intuition que la plupart des alcaloïdes des plantes étaient des dérivés de la pyridine et de la quinoléine, ce qui fut confirmé plus tard, à la suite de l'étude d'un grand nombre d'alcaloïdes.

On trouve la quinine accompagnée de nombreux alcaloïdes de structure voisine, dans l'écorce des quinquinas dont les propriétés curatives étaient connues en Europe dès le XVII[e] siècle.

Les études de la structure et des propriétés de la quinine, effectuées par une série de savants, ont eu une grande portée pratique. Du mélange des alcaloïdes contenus dans l'écorce des quinquinas, on a réussi à extraire la quinine dont on a établi la structure chimique.

Actuellement, la formule de la quinine est bien connue, et elle a été confirmée par sa synthèse intégrale (Woodword):

```
                                          *
                                          CH
                                        / | \
                                    H2C   |  *CH—CH=CH2
                                      |  CH2 |
                                      |   |  |
                                      |  CH2 |
             CH    C—*CH(OH)—H*C      |  CH2
            // \  /  \\         \     | /
  CH3O—C     C    CH              N
       |     ||   |
       HC    C    CH
         \\ /  \ //
          CH    N
```

quinine (Fus. 177°)

Comme le montre sa formule, la quinine renferme deux atomes d'azote tertiaires; elle peut former des sels avec les acides minéraux. Elle possède quatre carbones asymétriques. La solution alcoolique de quinine naturelle est fortement lévogyre: $[\alpha]_D$-144°.

Bien que la synthèse de la quinine ait été réalisée en laboratoire, sa préparation synthétique à l'échelle industrielle n'est pas encore rentable.

Lors de l'étude de différents composés synthétiques de structure chimique voisine de celle de la quinine, on a découvert un grand nombre de corps possédant des propriétés curatives analogues.

Parmi ceux-ci, il faut citer une série de dérivés de la quinoléine, par exemple le *plasmocide*, obtenu presque simultanément en U.R.S.S., en Allemagne et en France:

CH_3O—(quinoléine)—N ; $NHCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$

plasmocide

Contre le paludisme on utilise beaucoup la *quinacrine* (*atébrine*):

$NH—CH(CH_3)—(CH_2)_3—N(C_2H_5)_2$; CH_3O—(acridine, N)—Cl

quinacrine

La quinacrine dérive non pas de la quinoléine (benzopyridine), mais de l'acridine (dibenzopyridine) ; sa structure conserve une certaine similitude avec celle de la quinine et des préparations du type plasmocide. On ne peut, cependant, établir aucune correspondance simple entre la structure chimique et les propriétés curatives. Comme exemple de composé ne présentant aucune analogie de structure avec la quinine, mais qui est utilisé comme antipaludéen, on peut citer le *biguanide* (*paludrine*) :

```
Cl—C6H4—NH—C—NH—C—NH—CH—CH3
            ||      ||     |
            NH      NH     CH3
```

biguanide

GROUPE DE LA PURINE

La purine (Fus. 216°) se compose d'un cycle de pyrimidine condensé avec un cycle d'imidazole :

```
    CH                              CH
   // \                            //6 \
  N    CH       CH—NH            N1    5C—NH
  |    ||       ||    \           |     ||  7\
  HC   CH       ||     >CH        |     ||    8CH
   \\  /        CH—N  //         HC2   4C—N9//
     N                              \\3 /
                                      N
pyrimidine     imidazole           purine
```

La purine n'existe pas à l'état naturel, mais elle possède de nombreux dérivés d'une grande importance physiologique.

322. Acide urique. La formule de l'acide urique $C_5H_4N_4O_3$ se déduit de celle de la purine en remplaçant trois atomes d'hydrogène par trois hydroxyles. L'acide urique est donc la 2,6,8-trihydroxypurine, mais il existe sous deux formes tautomères :

```
      C—OH                          C=O
     //  \                         /   \
    N     C—NH                   HN     C—NH
    |     ||   \                  |     ||   \
    |     ||    >C—OH   ⇄         |     ||    >C=O
HO—C      C—N //              O=C      C—NH /
    \\   /                        \    /
      N                             NH
```

acide urique

Ce phénomène de tautomérie provient de la transposition :

```
—N=C—OH  ⇄  NH—C=O
   |            |
```

L'acide urique renferme deux résidus d'urée liés par une chaîne de trois carbones.

Avec l'urée, il constitue le principal produit d'échange de l'azote dans l'organisme vivant. On le trouve en grande quantité dans l'urine humaine. Il est le produit final du métabolisme des oiseaux et des reptiles: les excréments du boa constrictor, par exemple, en contiennent jusqu'à 90 %. Chez les malades atteints de goutte, l'acide urique se dépose au niveau des articulations; les calculs rénaux et vésicaux sont essentiellement composés d'acide urique.

Industriellement, on extrait généralement l'acide urique du guano, accumulation d'excréments d'oiseaux des îles d'Amérique du Sud.

L'acide urique est une poudre cristalline incolore très peu soluble dans l'eau. Il a de faibles propriétés acides; deux de ses atomes d'hydrogène sont remplaçables par un métal. En faisant évaporer un mélange d'acide nitrique et d'acide urique, on obtient un résidu brun jaunâtre qui, après addition d'une faible quantité d'ammoniac, donne une jolie coloration pourpre. Cette réaction « à la murexide » sert à déceler qualitativement l'acide urique. Elle s'explique par la formation de *murexide* $C_8H_8N_6O_6$, sel d'ammonium de l'*acide purpurique* $C_8H_5N_5O_6$.

L'oxydation de l'acide urique par l'acide nitrique donne de l'*alloxane* et de l'urée:

```
      C=O                                  C=O
     /   \   :                            /   \         NH2
   HN     C—:—NH                        HN     C=O      |
   |      ‖  :   \                      |      |      + C=O
   |      ‖  :    >C=O + H2O + O  →     |      |        |
 O=C      C—:—NH                      O=C      C=O     NH2
     \   /   :                            \   /
      NH                                   NH
  acide urique                          alloxane       urée
```

La structure de l'alloxane est confirmée par le fait qu'en présence d'alcalis, il s'hydrolyse en urée et acide mésoxalique *:

```
     NH—|—C=O          |                NH2    COOH
     |  | |      HO —|—H                |      |
   O=C  | C=O +        |      →        C=O + C=O
     |  | |      HO —|—H                |      |
     NH—|—C=O          |                NH2    COOH
```

La formation d'alloxane lors de l'oxydation de l'acide urique prouve que ce dernier renferme un cycle de pyrimidine.

* On peut obtenir l'acide mésoxalique en traitant l'acide dibromomalonique HOOC—CBr_2—COOH par un alcali.

L'oxydation de l'acide urique par le permanganate de potassium donne l'*allantoïne* (Fus. 238°):

```
     C=O
    /   \
  HN     C—NH                                NH2 O
  |      ||    \                              |   ||
  |      ||     >C=O+H2O+O  —>  O=C      C——NH
  |      ||    /                              |   |    \
 O=C     C—NH                                 |   |     >C=O+CO2
    \   /                                     |   |    /
     NH                                      NH—CH—NH
```

allantoïne

La structure de l'allantoïne est confirmée par sa préparation à partir de l'acide glyoxylique et de l'urée:

```
                          O
   NH2                    ||
   |                      C——[OH+H]—NH
 O=C          +           |          \
   |                      |           >CO —>
   NH—[H   HO]—CH—[OH+H]—NH
```

hydrate de l'acide glyoxylique

```
        NH2  O
         |   ||
       O=C   C——NH
 —>      |   |     \
         |   |      >CO+3H2O
         |   |     /
        NH—CH—NH
```

La formation d'allantoïne lors de l'oxydation de l'acide urique montre que ce dernier renferme un cycle d'imidazole.

323. Autres corps du groupe de la purine. L'*hypoxanthine* $C_5H_4N_4O$ et la *xanthine* $C_5H_4N_4O_2$, comme l'acide urique, peuvent être considérées comme des dérivés hydroxylés de la purine. L'hypoxanthine est la 6-hydroxypurine; la xanthine est la 2,6-dihydroxypurine; les deux composés ont deux formes tautomères possibles:

```
     C—OH                  C=O
   //    \                /   \
  N       C—NH          HN     C—NH
  |       ||   \         |     ||   \
  |       ||    >CH  ⇄   |     ||    >CH
  |       ||   //        |     ||   //
  HC      C—N           HC     C—N
   \\    /                \\   /
     N                      N
```

hypoxanthine

```
     C—OH              C=O
    //  \             /  \
   N    C—NH       HN    C—NH
   |    ||   \      |    ||   \
   |    ||    >CH ⇄ |    ||    >CH
   |    ||   //     |    ||   //
HO—C    C—N      O=C    C—N
    \\  /             \  /
     N                 NH
```

xanthine

On trouve la xanthine dans de nombreux tissus vivants, dans le sang, l'urine, le foie, les calculs urinaires. C'est un corps cristallisé, peu soluble dans l'eau, qui forme des sels avec les acides et les bases. L'hypoxanthine a des propriétés amphotères; elle accompagne généralement la xanthine dans l'organisme humain.

La *caféine* (ou la théine) $C_8H_{10}N_4O_2$ et la *théobromine* $C_7H_8N_4O_2$ sont des dérivés méthylés de la xanthine:

```
       C=O                     C=O
      /  \    CH3             /  \    CH3
CH3—N    C—N<             HN    C—N<
    |    ||   >CH             |    ||   >CH
 O=C     C—N//             O=C     C—N//
      \  /                     \  /
      N—CH3                    N—CH3
```

caféine (théine) **théobromine**

La caféine (1,3,7-triméthylxanthine) se trouve dans les feuilles et les fèves du caféier, et dans les feuilles de thé, etc. Elle cristallise avec une molécule d'eau, en formant de fines aiguilles (Fus. 237°). Elle a une saveur amère et est très soluble dans l'eau chaude; c'est un cardiotonique important.

On trouve la théobromine (3,7-diméthylxanthine) dans les fèves de cacao (*Theobroma cacao*). C'est un corps cristallisé (Fus. 351°), peu soluble dans l'eau; on l'utilise comme diurétique.

L'*adénine* $C_5H_5N_5$ (ou 6-aminopurine) et la *guanine* $C_5H_5ON_5$ (2-amino-6-hydroxypurine) font partie des corps les plus répandus du groupe de la purine:

```
   C—NH2            C=NH
  //  \            /  \
 N    C—NH      HN    C—NH
 |    ||   \     |    ||   \
 |    ||    >CH ⇄|    ||    >CH
 |    ||   //    |    ||   //
HC    C—N       HC    C—N
  \\  /           \\  /
   N                N
```

adénine

```
         C—OH                        C=O
        //  \                       /   \
       N    C—NH                  HN    C—NH
       |    ||   \                 |    ||   \
       |    ||    >CH    ⇄         |    ||    >CH
       |    ||   //                |    ||   //
H2N—C       C—N              H2N—C      C—N
       \\  /                       \\  /
         N                           N
```

guanine

L'adénine se forme, avec la xanthine, l'hypoxanthine et la guanine, lors de l'hydrolyse des acides nucléiques. Tous ces corps ont une grande importance biologique, car ils entrent dans la composition des noyaux cellulaires. On les trouve dans de nombreuses plantes: thé, betterave, houblon, etc.; ils sont très abondants dans les levures; les tissus des organismes vivants, l'urine et le guano en contiennent. Il y a de grandes quantités de guanine dans la peau et les écailles des poissons, des reptiles et des amphibies; elle leur confère un éclat métallique original.

L'adénine est un corps cristallisé (Fus. 360°); elle possède les propriétés d'une base forte. La guanine est insoluble dans l'eau, elle forme avec les acides des sels fortement hydrolysés.

324. Triazine. Chlorure de cyanuryle. Désherbants sélectifs. Le plus important des composés hétérocycliques comprenant trois atomes d'azote dans la chaîne est la *triazine* symétrique:

```
        H
        |
        C
       / \\
      N    N
      ||   |
   H—C     C—H
      \   //
        N
```

Son dérivé d'importance capitale, le *chlorure de cyanuryle*, résulte de la polymérisation de chlorure de cyanogène:

```
                  Cl
                  |
                  C
                 / \\
                N    N
3ClCN  →        ||   |
             Cl—C    C—Cl
                 \  //
                  N
```

Le processus se déroule en phase gazeuse à 350-400° C sur le catalyseur (charbon activé imprégné de chlorures métalliques).

Le chlorure de cyanuryle pur est un corps cristallisé blanc (Fus. 146-147°), peu soluble dans l'eau mais se dissolvant aisément dans la plupart des solvants organiques. Les atomes de chlore dans la molécule de chlorure de cyanuryle sont extrêmement mobiles et peuvent assez facilement être remplacés par d'autres groupes, le nombre des atomes de chlore ainsi substitués variant de 1 à 3. Sous l'action de l'eau, surtout portée à ébullition, des groupes hydroxyles se substituent aux atomes de chlore avec formation d'acide cyanurique :

```
        Cl                           OH
        |                            |
        C                            C
       / \\                         / \\
      N   N                        N   N
      ||  |      +3H2O  -->        ||  |          +3HCl
  Cl—C    C—Cl                 HO—C    C—OH
      \  //                        \  //
        N                            N
```

On assiste à une réaction analogue avec les alcools et les phénols s'accompagnant de la production d'esters correspondants.

De nombreux dérivés du chlorure de cyanuryle ont d'importants usages industriels dans diverses branches de la chimie organique.

En soumettant le chlorure de cyanuryle à l'action de l'éthylamine en milieu alcalin et en élevant légèrement la température, deux des atomes de chlore sont remplacés et il se forme de la triazine 2-chloro-4,6-bis-(éthylamino) symétrique :

```
            Cl
            |
            C
          // \
          N   N
          |   ||     + 2C2H5NH2 + 2NaOH  -->
      Cl—C    C—Cl
          \\  /
            N

                         Cl
                         |
                         C
                       // \
                       N   N
-->                    |   ||                 +2NaCl + 2H2O
       C2H5—NH—C       C—NH—C2H5
                       \\  /
                         N
                     simazine
```

Sous le nom de *simazine*, ce composé s'emploie couramment comme désherbant sélectif dans la culture du maïs.

Il détruit efficacement les mauvaises herbes sans exercer l'action nocive aux plantes cultivées.

325. Colorants actifs. Agents de blanchiment optiques. Au cours des 20 dernières années, on a mis au point des colorants dits *actifs*, particulièrement stables, qui forment une liaison chimique (covalente) avec les fibres d'origine végétale (coton, viscose).

Leur préparation commence par une réaction entre le chlorure de cyanuryle et un composé quelconque comportant des groupements chromophore, auxochrome et acide (ce dernier ayant pour but de rendre le composé soluble). On prend comme produits de départ des colorants possédant une jolie teinte vive mais inutilisables du fait de leur instabilité. La réaction avec le chlorure de cyanuryle donne des colorants ayant un noyau triazinique avec un ou deux atomes mobiles de chlore. Citons le colorant actif jaune, par exemple:

SO_3Na OH $NH-C$ (N—C(Cl)=N—C(Cl)=N) ; $-N=N-$; NaO_3S SO_3Na

Un tel colorant peut réagir chimiquement avec les groupements hydroxyles de la cellulose. Le processus de la teinture des fibres de cellulose par des colorants actifs peut être schématisé de la façon suivante:

Colorant — C (N, N, C, N, C) Cl Cl ; OH OH Cellulose ⟶ Colorant — C (N, N, C, N, C) O O Cellulose + 2HCl

On s'est aperçu par la suite que la liaison entre la molécule de colorant et la cellulose pouvait être assurée par d'autres groupements que le noyau triazinique (groupements hydroxyéthylsulfoniques et pyrimidiques par exemple).

Le grand avantage des colorants actifs est qu'ils donnent des teintes claires très vives et très stables.

Le chlorure de cyanuryle s'emploie aussi pour la préparation de ce qu'on appelle *agents de blanchiment optiques* ou *colorants blancs*. Leur effet est basé sur le phénomène de fluorescence, propriété que

possèdent certains corps d'absorber une partie des rayons invisibles du spectre solaire (ultraviolets) pour les transformer en rayons visibles de plus grandes longueurs d'onde (bleus ou violets). Etant donné que dans la plupart des cas les impuretés habituellement présentes dans les tissus, le papier et les détergents synthétiques prêtent à ces matières une nuance jaunâtre ou jaune sale, l'addition de corps fluorescents émettant des rayons bleus leur confère une teinte uniforme d'un blanc très pur. II existe actuellement sur le marché de nombreux agents de blanchiment appartenant à diverses classes de composés organiques. L'un des plus répandus est un dérivé du chlorure de cyanuryle qui possède la structure suivante:

326. Acides nucléiques et nucléotides. ARN et ADN. Comme nous l'avons déjà indiqué (p. 364), toutes les cellules vivantes et les virus contiennent des nucléoprotéides composés de *protéines* et d'*acides nucléiques*. Les acides nucléiques ou polynucléotides, les principaux constituants des noyaux cellulaires, sont des composés complexes macromoléculaires. Ainsi que l'ont montré les recherches des chimistes, des biologistes et des physiciens, les polynucléotides sont composés d'un grand nombre de résidus mononucléotidiques, le poids moléculaire des acides nucléiques atteignant plusieurs dizaines de millions.

On sait maintenant que les acides nucléiques participent à une série de processus vitaux d'importance capitale.

On distingue deux types d'acides nucléiques: les acides *ribonucléique* ARN et *désoxyribonucléique* ADN, de nature chimique voisine, contenant tous deux le pentose (p. 307). La molécule d'ARN contient du ribose et d'ADN du désoxyribose qui se distingue du ribose par la présence d'un nombre inférieur de groupements hydroxyles:

ribose désoxyribose

L'ADN est à la base des chromosomes et est lié à la transmission des caractères héréditaires; l'acide ribonucléique prend part à la synthèse des protéines. Dans les cellules, les ADN et ARN sont associés aux protéines par des liaisons peu solides, très probablement de nature saline.

L'hydrolyse des acides ribonucléique et désoxyribonucléique par des acides ou des enzymes a permis d'établir qu'ils contiennent quatre bases hétérocycliques.

L'acide ribonucléique comprend les bases pyrimidiques : *uracyle* (U) et *cytosine* (C), et les bases puriques : *adénine* (A) et *guanine* (G) :

uracile (U) cytosine (C) — bases pyrimidiques

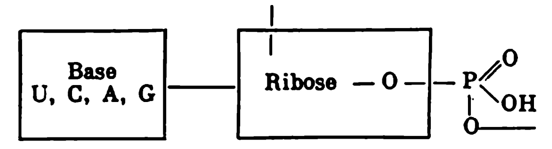
adénine (A) guanine (G) — bases puriques

L'ADN renferme au lieu d'uracile son homologue, le *thymine* (T) :

thymine (T)
base pyrimidique

Dans la molécule polymère d'acide nucléique, les mononucléotides sont liés les uns aux autres par les résidus d'acide phosphorique.

Le chaînon monomère de la chaîne polymère de l'acide ribonucléique peut être représenté de la façon suivante:



et le chaînon monomère de l'acide désoxyribonucléique :

Base T, C, A, G — Désoxyribose — O — — P(=O)(OH)–O—

La structure d'un segment de chaîne d'acide désoxyribonucléique est

Fig. 77. Modèle
de la molécule d'ADN

Il ne faut pas oublier que, bien que les chaînes des acides ribonucléique et désoxyribonucléique ne contiennent que quatre bases, leur poids moléculaire énorme, atteignant plusieurs dizaines de millions, rend possible un nombre considérable de combinaisons différentes pour chaque acide nucléique.

L'étude des acides ribonucléique et désoxyribonucléique à l'aide des rayons X a permis d'établir leur structure, l'ordre de liaison de leurs chaînons monomères, la nature des groupes aux extrémités de la chaîne, la configuration et la conformation des macromolé-

cules. On s'est aperçu que l'ADN était constitué de chaînes polymères doubles disposées en spirales parallèles (fig. 77).

Les bases hétérocycliques de ces deux spires parallèles de l'ADN sont dirigées vers l'intérieur de la spirale et réunies entre elles par paires au moyen de liaisons hydrogène intermoléculaires. On a découvert que ces liaisons hydrogène ne peuvent exister qu'entre paires de bases bien définies, tels A et T, G et C.

La conformation de l'ARN se différencie nettement de celle de l'ADN, le premier constituant un fil unique et non pas double, qui peut d'ailleurs prendre la forme d'une pelote embrouillée, d'un bâtonnet ou d'un fil allongé.

D'après une récente hypothèse parfaitement plausible, les acides ribonucléique et désoxyribonucléique participent à la synthèse des protéines et interviennent dans le mécanisme de la transmission des caractères héréditaires.

Ainsi, les acides nucléiques et les protéines possèdent des fonctions biologiques d'importance capitale et déterminent tous les traits qui différencient la matière vivante de la matière inerte, c'est-à-dire le métabolisme, l'aptitude à réagir aux changements du milieu ambiant et la faculté de se reproduire.

CONCLUSION

A l'issue de l'exposé de ce cours, il convient de revenir une fois de plus sur l'importance de la théorie de la structure dans l'étude de la chimie organique.

Née, comme toutes les sciences, des exigences pratiques de l'industrie, la chimie organique constitue, depuis plus de 150 ans, un secteur indépendant de la chimie, consacré initialement à l'étude des processus de transformation et des propriétés des corps élaborés dans les organismes vivants.

Les premières recherches scientifiques fructueuses, effectuées dans le domaine de la chimie des composés naturels du carbone, eurent pour objet les corps les plus simples et les plus facilement disponibles : les acides gras, les alcools et les hydrocarbures aromatiques. L'étude des caractéristiques de ces corps conduisit à la synthèse de composés n'existant pas à l'état naturel. Parmi eux, les chlorures d'acides, les halogénures d'alcoyle, les diazoïques et beaucoup d'autres. Le développement industriel dans la première moitié du XIXe siècle et l'extension des domaines d'application de tous les corps organiques d'origine naturelle (colorants, matières tannantes, etc.) accrurent l'intérêt porté à la chimie organique et stimula les recherches particulières. L'accumulation de résultats expérimentaux rendit alors nécessaire l'élaboration de généralisations théoriques permettant d'expliquer la diversité des corps organiques et les différents phénomènes observés lors de leurs transformations.

L'apparition, dans la seconde moitié du XIXe siècle, de la théorie de la structure chimique de A. Boutlérov, de nature matérialiste et dialectique, fit faire à la chimie organique un nouveau bond. Cette théorie non seulement expliquait tous les résultats expérimentaux accumulés avant elle, mais elle permettait également de prévoir de nouveaux phénomènes, de nouveaux composés, et de choisir correctement les procédés de synthèse de ces composés. Les hypothèses fondamentales de la théorie de la structure chimique déterminèrent longtemps la direction du développement de la chimie organique et elles en constituent encore le fondement inébranlable.

Enrichie dans son développement par de nouveaux phénomènes et concepts empruntés à la stéréochimie, à la cinétique chimique et à d'autres secteurs de la chimie, la théorie de la structure chimique est la méthode fondamentale de connaissance de la structure et des propriétés des molécules organiques complexes et elle permet d'aborder scientifiquement les problèmes les plus complexes de la chimie organique.

S'il est très important pour le chimiste organicien de connaître les méthodes qui permettent de caractériser et de doser les composés organiques, il l'est encore plus de bien comprendre la formule développée de ces composés; d'après celle-ci, il peut se faire une idée des propriétés physiques et chimiques d'un composé. Ainsi, la présence dans une molécule d'un groupe carboxyle ou aminé prouve que le corps possède un caractère acide ou basique; le poids élevé de la chaîne carbonée d'une molécule témoigne d'une faible solubilité du corps dans l'eau et de sa forte solubilité dans les solvants organiques. On peut tirer la conclusion inverse de la présence d'un grand nombre de groupes hydroxyles ou sulfonyles. L'examen de la formule développée indique souvent des propriétés telles que la sensibilité à l'oxydation, l'aptitude à l'hydrolyse. La présence de groupes chromophores caractéristiques (groupes azoïques, systèmes quinoniques, etc.) montre que le composé est coloré.

Il ne faut cependant pas oublier que, tout en reflétant la structure réelle d'une molécule, la formule développée dans son écriture classique n'est qu'une représentation schématique de la molécule et ne tient pas compte de l'influence d'un ensemble de facteurs sur les propriétés de cette dernière, telles la disposition spatiale des différents atomes dans la molécule ou l'interaction des différentes parties de la molécule. C'est pourquoi une juste « interprétation » des formules développées doit se baser non pas sur la connaissance des différentes sections générales de ce cours, mais sur une compréhension approfondie de la nature réelle de la chimie organique moderne. Une telle connaissance n'est pas innée et elle s'acquiert non seulement grâce à la mémoire mais en grande partie par la compréhension de l'évolution générale, de la systématique et des méthodes de la chimie organique.

A la première lecture d'une formule, on n'a que rarement une notion claire et précise du corps correspondant.

Dans les dernières lignes de son *Introduction à l'étude approfondie de la chimie organique*, A. Boutlérov s'adresse au lecteur en ces termes: « Que l'étudiant *futur chimiste* me permette de conclure cet ouvrage par un conseil: ayant terminé sa lecture, qu'il la reprenne à son début. Ce qu'il aura retenu au cours d'une première lecture attentive suffira alors pour qu'à la seconde bien des choses lui apparaissent plus évidentes et plus claires, et il pourra s'y référer maintenant d'un point de vue plus indépendant, plus critique, et, sans se fier aveuglément à ce qu'il aura lu, il pourra évaluer, d'une part, les corrélations entre des différents facteurs, d'autre part, la valeur et les défauts de ces derniers. »

APPENDICES

I. NOMENCLATURE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

Le développement de la synthèse organique montra dès les années 1890 que, malgré toute sa logique et sa simplicité, la nomenclature « rationnelle » devenait insuffisante. Les composés complexes alors récemment obtenus ne pouvaient être nommés d'après celle-ci de façon précise et univoque.

En 1892, se tint à Genève un Congrès international des chimistes pour l'élaboration d'une nouvelle nomenclature officielle. Ce congrès ratifia des principes de base et mit au point des règles de dénomination, commençant par les composés à chaîne carbonée ouverte. Cette nomenclature reçut le nom de *nomenclature de Genève*.

La plus proche de la nomenclature de Genève est celle utilisée dans le manuel « Beilstein's Handbuch der organischen Chemie » (écrit par l'académicien russe F. Beilstein). A la Conférence internationale de Liège (1930), l'Union internationale de Chimie pure et appliquée poursuivit l'élaboration de la nomenclature améliorée et étendue mais qui resta encore insuffisante. En même temps, de 1892 à 1930, parurent des ouvrages fondamentaux de chimie organique dans lesquels les auteurs apportaient leurs compléments, parfois assez arbitraires, à la nomenclature officielle.

L'Union internationale de Chimie pure et appliquée, désignée communément sous le nom de IUPAC * d'après les initiales de sa dénomination anglaise, établit au cours de la Conférence de Paris (1957) les règles d'une nouvelle nomenclature des composés cycliques (« Règles de l'IUPAC », 1957).

Actuellement la nomenclature des composés chimiques n'est pas unifiée: on utilise donc toutes les nomenclatures existantes: rationnelle, de Genève, de Liège et de l'IUPAC. Seule une nomenclature systématique et logique pourrait servir aux chimistes de langage universel.

1. NOMENCLATURE « RATIONNELLE »

Selon la nomenclature « rationnelle » la dénomination d'un composé est déterminée par le nom du « noyau » de la molécule le plus simple:

CH_4	$CH_2=CH_2$	$CH\equiv CH$
méthane	éthylène	acétylène

CH_3OH	$-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-$	CH_3CHO	CH_3COOH	NH_3
carbinol	cétone	aldéhyde acétique	acide acétique	amine

Pour composer le nom d'un corps, on ajoute le nom du radical à celui du « noyau ».

* International Union of Pure and Applied Chemistry.

Exemples:

CH_3-CH_3 — méthylméthane

$(CH_3)_2CH_2$ — diméthylméthane

$(CH_3)_3CH$ — triméthylméthane

$CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$ — diméthylisopropylméthane

$(CH_3)_2C=CH_2$ — diméthyléthylène asymétrique

$CH_3-CH=CH-CH_3$ — diméthyléthylène symétrique

$(CH_3)_2CH-C\equiv CH$ — isopropylacétylène

$CH_3CH_2-CH_2OH$ — éthylcarbinol

$CH_3-C(CH_3)_2-COOH$ — acide triméthylacétique

$CH_3-C(=O)-C_2H_5$ — méthyléthylcétone

$C_3H_7-NH_2$ — propylamine

$CH_3-NH-C_2H_5$ — méthyléthylamine

2. NOMENCLATURE DE GENÈVE

Nous allons exposer les bases de la nomenclature officielle telle qu'elle fut adoptée dans l'ouvrage de Beilstein. Sa valeur réside dans sa logique et dans ses relations étroites avec la systématisation scientifique des composés organiques. L'utilisation des dénominations arbitraires est ainsi notablement réduite.

Cette nomenclature concerne plus particulièrement les composés « intégraux » (Boutlérov) dans lesquels tous les atomes de carbone sont directement liés entre eux, composés ne renfermant que des groupes fonctionnels purs (non substitués): OH, NH_2...

La dénomination de ces composés peut se représenter par un schéma unique simple (p. 602). Le nom d'un composé organique se forme comme un mot complexe, à partir d'une racine (chaîne principale), de préfixes et de suffixes (groupes fonctionnels et autres). Chaque élément du nom a une place déterminée dans un terme complexe. Le schéma montre que le nom d'un composé dépend de la systématisation scientifique des composés organiques. Nous avons pu pratiquement constater de nombreuses fois qu'ayant compris ce schéma et ses principes d'application, les étudiants le retiennent facilement et effectuent avec intérêt des exercices de nomenclature.

PRINCIPES GÉNÉRAUX

Selon la nomenclature de Genève, le nom d'un composé est déterminé par:

1. La structure du squelette de base du composé.
2. Le caractère et le nombre de groupes substituants, compte tenu de leur « prédominance ».
3. Le principe de simplicité maximum, toutes autres conditions étant égales par ailleurs.

D'après la structure du squelette de base, les composés organiques se divisent en:

a) systèmes acycliques
b) systèmes carbo- ou isocycliques
c) systèmes hétérocycliques.

La dénomination des corps d'après la nomenclature de Genève obéit au principe de la structure grammaticale classique des mots. La « racine » est le nom de la chaîne carbonée la plus longue correspondant à un certain hydrocarbure. Formellement, en remplaçant les atomes d'hydrogène d'un tel hydrocarbure par des groupes fonctionnels et d'autres substituants dans un ordre rigoureusement déterminé, on peut nommer tout le composé. Chaque substituant fonctionnel ou non fonctionnel a une appellation bien précise et se place avant le nom de la chaîne principale ou après.

Les noms des principaux corps (hydrocarbures, alcools, amines primaires, etc.) se composent généralement d'un seul mot ; leurs dérivés, (esters, chlorures d'acides, amides, etc.), de plusieurs. Le degré de complexité d'un nom est fonction de la complexité de la structure du composé correspondant.

Pour composer le nom d'un corps suivant la nomenclature de Genève, il faut d'abord en déterminer la chaîne carbonée la plus longue.

Les **radicaux hydrocarbures** ont la priorité pour déterminer l'origine de la numérotation de la chaîne principale. A égalité de position, le radical prédominant est le plus court. Le nom d'un radical se déduit de celui de l'hydrocarbure à même chaîne carbonée en remplaçant le suffixe *ane* par *yle*.

Si le radical comporte des liaisons multiples, c'est-à-dire s'il correspond à un hydrocarbure non saturé (le nom de celui-ci se termine par *ène* et *yne*), son premier suffixe n'est pas supprimé, mais on en ajoute un second *yle*.

Le nom des radicaux se place avant celui de la chaîne principale. Il est lui-même précédé d'un chiffre (séparé par un trait d'union), qui précise à quel atome de carbone de la chaîne principale est fixé ce radical.

Les **liaisons multiples** sont indiquées par les suffixes *ène* (pour une double liaison) et *yne* (pour une triple liaison) qui remplacent le suffixe *ane* correspondant à un hydrocarbure saturé.

Les liaisons multiples viennent au second rang dans la détermination de la numérotation, lorsque celle-ci n'est pas déjà définie par les ramifications de la chaîne. La triple liaison prédomine sur la double liaison.

Groupes fonctionnels renfermant de l'oxygène ou du soufre
(par ordre de prédominance croissante)

Formule	Nom	Formule	Nom
—OH	ol-	—[C](=O)OH	acide -oïque
—SH	thiol-	—[C](=S)OH	acide -thionoïque
>[C]=O	one-	—[C](=S)SH	acide -thiolthionoïque
>[C]=S	thione-	$-SO_2H$	acide -sulfinique
—[C](=O)H	al-	$-SO_3H$	acide -sulfonique
—[C](=)H	thial-		

Les groupes fonctionnels * renfermant de l'oxygène ou du soufre occupent le troisième rang. Les dénominations correspondant à ces groupes se placent en fin de mot.

Si un composé renferme deux ou plusieurs chaînes carbonées d'égale longueur, on choisit comme chaîne principale la plus complexe, celle qui comprend le plus grand nombre de ramifications ou de substituants.

Ce choix étant fait, on détermine la numérotation en se référant à la présence et à la prédominance des substituants de la chaîne principale.

Les substituants se divisent en radicaux hydrocarbures, groupes fonctionnels et non fonctionnels. En outre, à la droite des substituants on dénomme les liaisons carbone-carbone multiples (doubles, triples).

Les groupes fonctionnels azotés occupent la quatrième place dans l'ordre de prédominance. Leur nom précède celui des radicaux hydrocarbures, c'est-à-dire qu'il constitue des préfixes.

Les groupes non fonctionnels occupent le dernier rang, c'est-à-dire ne déterminent la numérotation qu'en l'absence (ou en cas de disposition symétrique) de tous les substituants précédents. Leur nom se place tout au début du nom du corps.

Groupes fonctionnels renfermant de l'azote

(par ordre de prédominance croissante)

Formule	Nom
$—NH_2$	-amino
—NHOH	-hydroxylamino
$—NH—NH_2$	-hydrazino
etc.	

Groupes non fonctionnels

(par ordre de prédominance croissante)

Formule	Nom	Formule	Nom
—F	-fluoro	—NO	-nitroso
—Cl	-chloro	$—NO_2$	-nitro
—Br	-bromo	$—N_3$	-azido
—I	-iodo		

Dans la pratique nous nous familiariserons avec l'application des principes fondamentaux de la nomenclature de Genève, surtout en étudiant la nomenclature des composés organiques les plus simples, les hydrocarbures acycliques.

* On appelle groupes fonctionnels les groupes d'atomes du type [C]—A—H, dans lesquels A est un atome ou un groupe d'atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote (excepté le carbone). On y rattache le groupe carbonyle.

Nous exposerons plus loin le schéma et le procédé de dénomination des corps acycliques à différents substituants.

La nomenclature des composés carbocycliques et hétérocycliques possède une série de règles complémentaires, mais elle suit en gros les principes et les règles établis pour les systèmes acycliques.

L'ordre général de la disposition des éléments du nom d'un composé complexe est indiqué par le schéma de la p. 602.

HYDROCARBURES ACYCLIQUES

HYDROCARBURES SATURÉS À STRUCTURE NORMALE (ALCANES, PARAFFINES)

Première section du schéma

1. Le nom des hydrocarbures saturés est caractérisé par le suffixe *ane*. Les quatre premiers hydrocarbures portent des noms traditionnels; à partir du cinquième, les noms des hydrocarbures sont tirés des noms grecs du nombre d'atomes de carbone correspondant.

2. Les hydrocarbures à chaîne carbonée normale s'appellent ainsi:

Formule	Nom	Formule	Nom
CH_4	Méthane	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	Tétradécane
CH_3CH_3	Ethane	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	Pentadécane
$CH_3CH_2CH_3$	Propane	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	Hexadécane
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	Butane	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$	Heptadécane
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	Pentane	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$	Octadécane
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	Hexane	$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$	Nonadécane
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	Heptane	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	Eicosane
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	Octane	$CH_3(CH_2)_{19}CH_3$	Héneicosane
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	Nonane	$CH_3(CH_2)_{20}CH_3$	Docosane
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	Décane	$CH_3(CH_2)_{28}CH_3$	Triacontane
$CH_3(CH_2)_9CH_3$	Undécane	$CH_3(CH_2)_{38}CH_3$	Tétracontane
$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	Dodécane	$CH_3(CH_2)_{48}CH_3$	Pentacontane
$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	Tridécane	$CH_3(CH_2)_{58}CH_3$	Hexacontane, etc.

HYDROCARBURES SATURÉS À CHAÎNES RAMIFIÉES (ISOALCANES)

Seconde section du schéma

Les noms des isoalcanes se construisent ainsi:
I. On détermine le nom de la chaîne principale.
II. On le fait précéder du nom des alcoyles.
III On ajoute le suffixe *ane*.

II	I	III
alcoyles	chaîne principale	suffixe *ane*

3. La base du nom d'un composé (racine du mot) est le nom de l'hydrocarbure correspondant au nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale. On considère comme chaîne carbonée principale:

a) la chaîne la plus longue;

b) la chaîne la plus complexe.

Si un hydrocarbure possède plusieurs chaînes de même longueur, on choisit comme chaîne principale celle qui a le plus de ramifications.

4. Après avoir déterminé la chaîne principale, il faut numéroter les atomes de carbone. La numérotation commence par l'extrémité de la chaîne la plus proche de l'un des alcoyles. Si différents alcoyles se trouvent dans une même position par rapport aux extrémités de la chaîne, la numérotation débute à l'extrémité de la chaîne voisine du radical le plus court (méthyle, éthyle, propyle, etc.).

E x e m p l e s:

```
    1     2     3    4     5    6     7     8
1) CH3—CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH2—CH—CH2—CH3      la numérotation
               |         |              9|               commence du
               CH2       CH3             CH2              côté de l'éthyle
               |                         |
               CH3                       CH2—CH3

    8     7     6    5     4     3     2    1
2) CH3—CH2—CH—CH2—CH2—CH—CH2—CH3      la numérotation débute
               |               |                 du côté du méthyle
          CH3—CH2              CH3
```

Si les radicaux déterminant l'origine de la numérotation sont identiques et situés à égale distance des deux extrémités de la chaîne, tout en étant plus nombreux d'un côté que de l'autre, la numérotation part de l'extrémité la plus ramifiée.

E x e m p l e s:

```
           CH3
    1     2|  3     4    5           7     6    5     4     3    2    1
3) CH3—C—CH2—CH—CH3    4) CH3—CH—CH2—CH2—CH—CH—CH3
           |        |                   |              |    |
           CH3      CH3                 CH3            CH3  CH3
```

5. Après avoir déterminé la chaîne principale et numéroté ses atomes de carbone, on procède à la dénomination. On cite d'abord les substituants les plus simples: méthyle, ou, en son absence, éthyle, etc. Le nom du radical est précédé d'un chiffre correspondant au numéro de l'atome de carbone de la chaîne principale sur lequel se trouve ce radical. Ce chiffre est lié au nom du radical par un trait d'union (-). A la suite du méthyle, on nomme l'éthyle, etc., dans l'ordre croissant du nombre d'atomes de carbone du radical, puis on nomme l'hydrocarbure correspondant à la chaîne carbonée principale.

Si l'hydrocarbure comporte plusieurs radicaux identiques, on indique leur nombre par un préfixe en lettres. Les numéros de ces radicaux sont indiqués par des chiffres séparés par des virgules et, disposés dans l'ordre croissant, ils précèdent le nom des radicaux considérés.

Ainsi, les hydrocarbures ci-dessus ont les noms suivants:

1) 5-méthyl-3-éthyloctane;
2) 3-méthyl-6-éthyloctane;
3) 2,2,4-triméthylpentane;
4) 2,3,6-triméthylheptane.

HYDROCARBURES NON SATURÉS (ALCÈNES, ALCYNES)

Troisième section du schéma

6. Les hydrocarbures non saturés se nomment suivant le schéma:

II	I	III
alcoyles	chaîne principale	liaisons multiples

7. La numérotation est déterminée par les alcoyles de la chaîne principale, comme pour les hydrocarbures saturés. En l'absence d'alcoyle, elle est déterminée par la liaison multiple la plus proche de l'extrémité de la chaîne. S'il y a égalité de distance des extrémités de la chaîne, la triple liaison prévaut sur la double liaison et elle détermine l'origine de la numérotation.

8. Les noms des hydrocarbures non saturés se forment à partir de ceux des hydrocarbures saturés à même chaîne carbonée, en remplaçant le suffixe *ane* (des alcanes) par les suffixes *ène* (pour les alcènes) ou *yne* (pour les alcynes).

L'emplacement de chaque liaison multiple dans la chaîne principale est désigné par des chiffres suivant le suffixe auquel ils sont liés par un trait d'union. Ces chiffres correspondent au numéro de l'un des atomes de carbone liés par cette liaison multiple, celui qui a le numéro le plus faible.

9. Le nom de l'hydrocarbure renfermant plusieurs liaisons multiples a une terminaison complexe, qui indique le nombre de liaisons multiples et leur caractère; l'ordre de dénomination: *ène* puis *yne* subsiste quelle que soit la numérotation.

Exemples:

1) $CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH_2$ — la numérotation indifférente

3-méthylpentadiène-1,4

2) $\overset{6}{C}H{\equiv}\overset{5}{C}{-}\overset{4}{C}H_2{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{2}{C}H(CH_3){-}\overset{1}{C}H_3$ — la numérotation est définie par la chaîne latérale

2-méthylhexyne-5

$$\overset{1}{C}H \equiv \overset{2}{C} - \overset{3}{C}(CH_3)_2 - \overset{4}{C}H = \overset{5}{C}H_2$$

3) 3,3-diméthylpentène-4-yne-1

double et triple liaisons à égale distance des extrémités de la chaîne; la numérotation est définie par la triple liaison

COMPOSÉS RENFERMANT DES GROUPES FONCTIONNELS OXYGÉNÉS (ALCOOLS, ALDÉHYDES, CÉTONES, ACIDES) ET LEURS ANALOGUES SULFURÉS

Quatrième section du schéma

10. Le choix de la chaîne principale est déterminé comme précédemment. La numérotation est définie d'abord par les alcoyles, puis par les liaisons multiples. En leur absence ou en cas de disposition symétrique, la définition vient des fonctions oxygénées, avec priorité au groupe:

a) le plus proche de l'une des extrémités de la chaîne;

b) « prédominant » dans cette section.

La prédominance des groupes est déterminée par le taux d'oxydation croissant, le groupe fonctionnel sulfuré ayant la priorité sur le groupe oxygéné correspondant.

11. Les noms de ces groupes sont représentés par des terminaisons suivant le nom de la chaîne principale, après indication des liaisons multiples. On tient compte du carbone de la chaîne principale. Son numéro se place après le nom de la fonction correspondante. Dans le cas des analogues sulfurés, on indique le numéro du carbone directement lié à l'atome de soufre.

Les désignations des groupes fonctionnels renfermant de l'oxygène ou du soufre et leur degré de prédominance sont donnés p. 593.

Exemples:

1) CH_3-CH_2-CHO (C=O, C–H)

propanal

2) $CH_3-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_3$

pentanone-3

3) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$

acide 2-méthylbutanoïque-4

12. Si le composé renferme plusieurs groupes fonctionnels, ils sont désignés dans l'ordre de prédominance croissante.

Exemples:

1) $\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H-\overset{5}{C}(=O)OH$

acide 2-méthylpentène-3-oïque-5

la numérotation part du radical le plus voisin de l'extrémité de la chaîne: le méthyle

2) $\overset{6}{C}H_3-\overset{5}{C}H(CH_3)-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}(=O)-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}(=O)OCH_3$

ester méthylique de l'acide 2,5-diméthylhexanone-3-oïque-1

la numérotation part du groupe $COOCH_3$

$$\overset{5}{CH_3}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{4}{C}H}-\overset{3}{C}H_2-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{2}{C}}-\overset{1}{C}H_3$$

3) la numérotation est définie par le caractère prédominant du groupe cétonique

pentanol-4-one-2

13. Si les fonctions oxygénées se trouvent dans les chaînes latérales (alcoyles), leurs noms sont inclus dans la dénomination des groupes alcoyles.

Exemples:

$-CH_2OH$	méthylol	$-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$	acide méthyloïque
$-CH_2-CH_2OH$	éthylol	$-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$	éthylal

14. A identité de position des alcoyles déterminant la numérotation, ceux qui portent des fonctions oxygénées (alcoyles complexes) prévalent.

Exemple:

$$HOO\overset{6}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{5}{C}H}-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{\overset{2}{C}H}-\overset{1}{C}OOH$$

la numérotation est définie par le groupe méthyle complexe

acide 5-méthyl-2-méthylolhexanedioïque-1,6

GROUPES FONCTIONNELS COMPORTANT DE L'AZOTE

Cinquième section du schéma

15. Les principaux groupes de cette section sont indiqués par ordre de prédominance croissante p. 594.

La numérotation de la chaîne principale est définie par ces substituants, en l'absence de représentants des seconde, troisième et quatrième sections du schéma.

Les noms de ces substituants se placent devant le nom des radicaux. Le premier s'appelle groupe amino-, puis vient hydroxylamino- et enfin hydrazino-. On les fait précéder d'un chiffre lié par un trait d'union indiquant le numéro de l'atome de carbone de la chaîne principale sur lequel se trouve le substituant.

Exemples:

1) $$\overset{5}{C}H_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{\overset{4}{C}H_2}-\overset{3}{C}H_2-\underset{\underset{NH-NH_2}{|}}{\overset{2}{C}H}-\overset{1}{C}H_3$$

4-amino-2-hydrazinopentane

2) $$\overset{3}{C}H_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{NH_2}{2|}}{C}}-\overset{1}{C}OON$$

acide 2-amino-2-méthylpropanoïque-1

3) $$NH_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_2-SO_3H$$

acide 3-aminopropanesulfonique-1.

16. Si le groupe aminé se trouve dans la chaîne latérale, on place son nom avant ceux des radicaux, en l'affectant du numéro correspondant à l'atome de carbone de la chaîne latérale sur lequel se trouve le groupe aminé.

Exemples:

$$1)\quad \begin{array}{cccccccccccc} & & & & & & CH_2OH & & & & \\ & \overset{1}{CH_3} & - & \overset{2}{CH} & - & \overset{3}{CH} & - & \overset{4}{CH} & - & \overset{5}{CH_2} & - & \overset{6}{COOH} \\ & & & | & & {}^{3'}| & & & & & & \\ & & & CH_3 & & CH_2-NH_2 & & & & & & \end{array}$$

(le CH_2OH est fixé sur le carbone 4)

le squelette est asymétrique; la numérotation débute par le groupe méthyle

acide 3'-amino-2,3-diméthyl-4-méthylol-hexanoïque-6

$$2)\quad \begin{array}{ccccccccc} \overset{1}{CH_3} & - & \overset{2}{CH} & - & \overset{3}{CH} & - & \overset{4}{CH_2} & - & \overset{5}{CH_3} \\ & & | & & {}^{3'}| & & & & \\ & & NH_2 & & CH_2-NH_2 & & & & \end{array}$$

2,3'-diamino-3-méthylpentane

SUBSTITUANTS NON FONCTIONNELS

Sixième section du schéma

17. On connaît sept substituants non fonctionnels; ils ne renferment pas d'atomes d'hydrogène et sont présentés par ordre de prédominance croissante p. 594.

Quant à leur rôle dans la détermination de la numérotation, les substituants non fonctionnels occupent la dernière place, c'est-à-dire qu'ils ne la déterminent que dans le cas où elle ne l'a pas encore été par les substituants des seconde, troisième, quatrième ou cinquième sections.

18. Si la numérotation est déterminée par les substituants non fonctionnels, la priorité est à celui qui est le plus proche de l'extrémité de la chaîne principale. A identité de position, l'avantage est au substituant prédominant.

Exemples:

$$1)\quad \overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2Br}$$

3-bromopropène-1

la numérotation est définie par la double liaison

$$2)\quad \overset{1}{CH_2Cl}-\overset{2}{CH_2}-\overset{3}{CHI}-\overset{4}{CH_3}$$

1-chloro-3-iodobutane

la numérotation est déterminée par le substituant le plus proche de l'extrémité de la chaîne

$$3)\quad \begin{array}{ccccccccc} \overset{1}{CH_2I} & - & \overset{2}{CH_2} & - & \overset{3}{CH} & - & \overset{4}{CH_2} & - & \overset{5}{CH_2Cl} \\ & & & & {}^{3'}| & & & & \\ & & & & CH_2Br & & & & \end{array}$$

5-chloro-3'-bromo-1-iodo-3-méthylpentane

la numérotation est définie par le substituant prédominant

19. Les noms des substituants de la sixième section se placent avant ceux de tous les autres substituants. Le chiffre qui précède, lié par un trait d'union, indique le numéro de l'atome de carbone de la chaîne principale ou latérale sur lequel se trouve le substituant. L'ordre de dénomination des substituants de la sixième section du schéma est inverse de celui de prédominance (vis-à-vis de la détermination de la numérotation).

Nous avons mentionné ci-dessus les principales règles de dénomination des composés organiques acycliques. Le choix de la chaîne principale est fonction

du nombre d'atomes de carbone et de la complexité de la chaîne, l'ordre de numérotation de la chaîne principale étant déterminé par la présence de substituants.

Le rôle des substituants dans la détermination de la numérotation dépend de la prédominance des sections dans l'ordre II-III-IV-V-VI, et de la prédominance des groupes à l'intérieur d'une même section. Voici le schéma de construction du nom d'un composé organique complexe de la série acyclique p. 602.

COMPOSÉS CARBOCYCLIQUES

20. Le nom d'un hydrocarbure saturé monocyclique dérive de celui de l'hydrocarbure aliphatique correspondant (même chaîne carbonée) en y ajoutant le préfixe *cyclo*.

21. Le groupe carboxyle, lié à un cycle, est indiqué au début comme « acide... » et à la fin « ...carboxylique ». Si la chaîne latérale est longue et complexe, le corps est considéré comme un corps aliphatique, la présence du cycle étant indiquée, comme celle de tout autre substituant, par les préfixes correspondants (par exemple cyclopentyle, cyclohexyle, etc.).

Exemples:

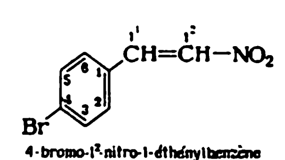
1) CH—CO ‖ >CH—COOH ; CH—CH$_2$

acide cyclopentène-3-one-2-carboxylique-1

2) CH$_2$—CH$_2$; H$_2$C< >CH—CH—CH$_2$—COOH ; CH$_2$—CH$_2$; COOH

acide 2-cyclohexylebutanedioïque-1,4

22. Les composés aromatiques sont généralement considérés comme des dérivés d'hydrocarbures correspondants.



4-bromo-1²-nitro-1-éthénylbenzène

SO$_3$H ; NH$_2$

acide 4-aminonaphtalènesulfonique-1

23. Si le groupe hydroxyle est directement lié au noyau aromatique, on le désigne par le préfixe *hydroxy* placé devant le nom des radicaux (on le met dans la 5e section du schéma).

Exemples:

1) NH$_2$—C$_6$H$_4$—OH

4-amino-1-hydroxybenzène

2) HO—C$_6$H$_4$—COOH

acide 4-hydroxybenzènecarboxylique-1

24. Si la chaîne latérale d'un composé arylaliphatique est longue et ramifiée, on la prend pour base du nom, le cycle aromatique étant considéré comme un substituant.

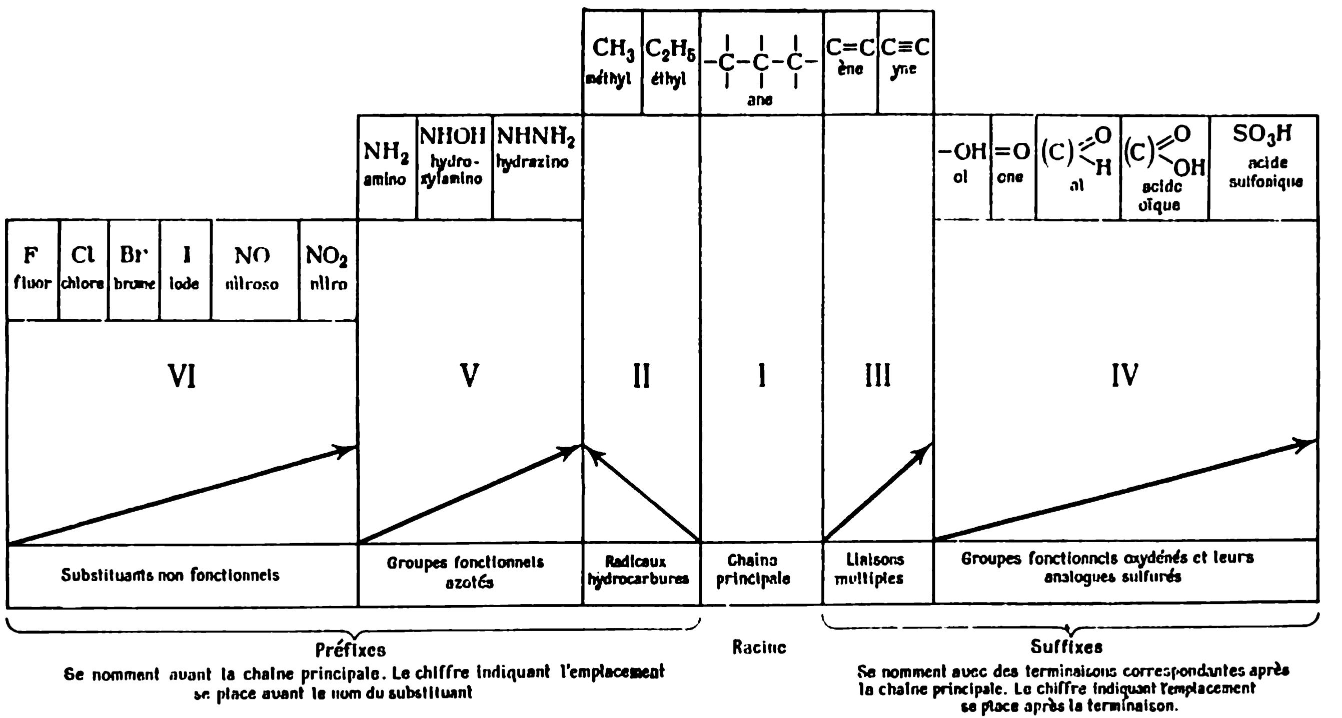
Exemples:

1) C$_6$H$_5$—CH(CH$_3$)—CH(OH)—CH$_2$(NH$_2$) (numérotation : 1 CH$_3$, 2 CH, 3 CH, 4 CH$_2$)

4-amino-2-phénylbutanol-3

2) C$_6$H$_5$—CH$_2$—C(=O)—CH$_2$—C$_6$H$_5$

1,3-diphénylpropanone-2


F fluor
Cl chlore
Br brome
I iode
NO nitroso
NO2 nitro
NH2 amino
NHOH hydroxylamino
NHNH2 hydrazino
CH3 méthyl
C2H5 éthyl
ane
C=C ène
C≡C yne
–OH ol
=O one
al
acide oïque
SO3H acide sulfonique
VI
V
II
I
III
IV
Substituants non fonctionnels
Groupes fonctionnels azotés
Radicaux hydrocarbures
Chaîne principale
Liaisons multiples
Groupes fonctionnels oxydénés et leurs analogues sulfurés
Préfixes
Se nomment avant la chaîne principale. Le chiffre indiquant l'emplacement se place avant le nom du substituant
Racine
Suffixes
Se nomment avec des terminaisons correspondantes après la chaîne principale. Le chiffre indiquant l'emplacement se place après la terminaison.
Remarque · Les flèches indiquent le sens de la prédominance

3. NOMENCLATURE DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Les Règles de l'IUPAC élaborées entre 1930 et 1949 donnent une nomenclature détaillée des composés hétéroatomiques et cyclo-aliphatiques; la nomenclature de l'IUPAC 1957 englobe les composés cycliques de tous les types.

La nomenclature de l'IUPAC utilise les mêmes moyens suggestifs et les mêmes procédés de dénomination que la nomenclature de Genève; les différences ne tiennent qu'aux modes d'application.

1. Les Règles de Liège, 1930 tolèrent pour chaque composé plusieurs noms (et non un seul) parmi lesquels il est recommandé de choisir « le plus simple » ou « le plus commode ». Les critères de « simplicité » et de « commodité » étant subjectifs, on conçoit la multiplicité de noms qui en découle.

Les Règles de 1957 affectent à chaque hydrocarbure un nom unique.

2. La numérotation de la chaîne principale dans la nomenclature de Genève est définie en premier lieu par les radicaux hydrocarbures, la préférence étant donnée aux radicaux avant les liaisons et les fonctions. Les nomenclatures de l'IUPAC de 1930, 1957 et 1961 appliquent le principe de prédominance croissante des liaisons et des fonctions auxquelles on donne la préférence sur les radicaux. Cela change donc la façon d'envisager chaque classe de composés nouvelle et peut entraîner des modifications de noms importantes même en cas de transformations chimiques mineures.

HYDROCARBURES

Les **hydrocarbures saturés** sont appelés conformément à la nomenclature de Genève (p. 592). La prédominance des radicaux est réglementée en détail.

La chaîne principale des **hydrocarbures non saturés** est choisie de manière qu'elle contienne le maximum de liaisons multiples et non le plus grand nombre d'atomes de carbone. Pour le reste ce sont les règles prévues à l'égard des hydrocarbures saturés qui restent en vigueur.

Exemple:

$$CH_2=CH-\underset{\displaystyle C_{10}H_{21}}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

2-décylbutadiène-1,3

Les **radicaux hydrocarbures** formés par enlèvement d'un atome d'hydrogène reçoivent le suffixe *yle*, ceux formés par enlèvement de deux atomes d'hydrogène à un atome de carbone par le suffixe *ylidène*, ceux obtenus par enlèvement de trois atomes d'hydrogène à un atome de carbone par le suffixe *ylidyne*. La numérotation des atomes de la chaîne principale du radical commence à partir de l'atome qui possède des valences libres. Les radicaux formés par enlèvement de plusieurs atomes d'hydrogène à plusieurs atomes de carbone de la molécule de départ sont désignés par les terminaisons *diyle*, *triyle*, *diylidène*, etc., accompagnées de chiffres correspondants. Les biradicaux α, ω des hydrocarbures saturés normaux reçoivent le nom de polyméthylènes; les radicaux analogues des hydrocarbures non saturés sont désignés par les suffixes *énylène*, *ynylène*, *diénylène*,

etc. On tolère l'emploi de plusieurs noms triviaux de radicaux.

Exemples:

$CH_3-CH_2-CH_2-$	propyle
$CH_3-CH_2-CH\langle$	propylidène
$CH_3-CH_2-C\equiv$	propylidyne
$CH_3-CH-CH_3$ (avec liaison libre sur CH)	1-méthyléthyle
$-CH_2-CH-CH_2-$ (avec liaison libre sur CH)	propane triyle-1,2,3
$-CH_2-CH_2-CH_2-$	triméthylène
$-CH=CH_2-CH_2-$	propénylène

Les hydrocarbures alicycliques sont dénommés suivant le système de von Bayer. L'enchaînement cyclique de l'hydrocarbure est désigné par le préfixe *cyclo*.

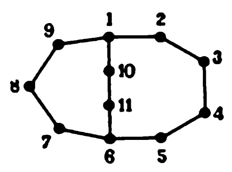
D'autre part le nom indique le nombre d'atomes de carbone dans le cycle (cyclopentane, cyclohexane, etc.).

Pour les composés bicycliques et tricycliques de cette classe on utilise le procédé suivant.

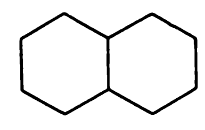
1. On choisit dans la structure le plus grand cycle et on numérote ses atomes en partant des atomes de jonction (« points d'attache ») et en affectant d'abord des indices aux atomes qui constituent le pont le plus long.

2. Dans le nom on indique: a) le nombre de cycles; b) la longueur des ponts (nombre d'atomes) qui réunissent les atomes de jonction (« points d'attache »); c) le nombre d'atomes dans le cycle. Les substituants et les liaisons multiples sont désignés d'après les règles générales.

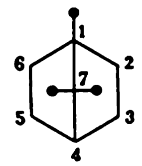
Exemples:



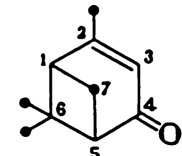
bicyclo [4.3.2] undécane



bicyclo [4.4.0] décane



1,7,7-triméthylbicyclo [2.2.1] heptane



2,6,6-triméthylbicyclo [3.1.1] heptène-2-one-4

3) Dans les noms des hydrocarbures tricycliques on note par un indice supérieur les numéros d'atomes que réunit le quatrième pont (le plus court).

Exemple:

tricyclo[4.2.1.$0^{2,5}$]nonane

La nomenclature des terpènes et des stéroïdes est réglementée par des règles spéciales.

Pour les hydrocarbures aromatiques on a sélectionné un certain nombre de systèmes fondamentaux (p. 617) dont les noms servent à composer les dénominations d'assemblages complexes en utilisant le système de Patterson.

Suivant le système de Patterson pour numéroter les atomes d'une structure, on l'oriente dans le plan du dessin de manière que: a) la plus longue rangée de cycles soit disposée horizontalement; b) la majeure partie des cycles se trouve en haut et à droite, les autres cycles étant à gauche et en bas.

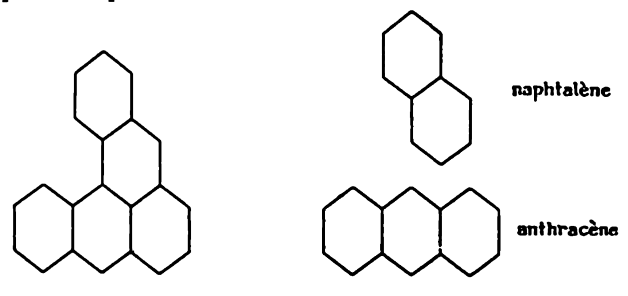
Exemple:

incorrect — incorrect — correct

On numérote ensuite les atomes non nodaux de la structure, en commençant par l'angle supérieur « libre » et en procédant dans le sens des aiguilles d'une montre. On désigne les atomes de jonction par le numéro de l'atome précédent ne servant pas d'attache en l'affectant de lettres latines dans l'ordre alphabétique.

Pour dénommer une structure suivant le système de Patterson:

1) on isole les constituants à partir desquels on va former le nom de la structure, par exemple:



2) on numérote chaque constituant d'après les règles générales, les côtés du constituant le plus important, considéré comme fondamental, étant désignés par des lettres latines: le côté 1-2 par la lettre *a*, le côté 2-3 par la lettre *b*, etc.;

3) on détermine les « coordonnées » des emplacements de jonction des constituants en veillant à ce que les atomes des deux constituants à l'emplacement de jonction soient numérotés dans un même sens:

3,2,1-naphtalène

de-anthracènc

4) on forme le nom en prenant en abrégé le nom du constituant de plus petit rang; on indique les « coordonnées de jonction » entre parenthèses incluses entre les noms des constituants:

naphto [3,2,1-*de*] anthracène

Même une différence peu sensible dans la désignation des coordonnées de jonction témoigne des différences entre les structures. C'est ainsi que le nom de naphto [1,2,3-*de*] anthracène qui ne se distingue du précédent que par l'ordre des chiffres entre parenthèses représente une structure totalement différente:

Si une structure est incomplètement « aromatisée », c'est-à-dire que si au lieu de groupes $-CH=$ quelconques, elle contient des groupes $-CH_2-$ ou si au lieu du groupe $=C<$, elle renferme le groupe $-CH<$, on désigne la

position de cet hydrogène « excédent » en mettant devant le nom du composé des chiffres et la lettre *H* (majuscule en italique).

Exemples:

1H-benz [*ef*] naphtalène

9bH-benz [*ef*] naphtalène

On dénomme les structures spiranniques simples (ou libres) suivant von Bayer, en notant la longueur des ponts par des chiffres entre parenthèses. Ainsi:

spiro[4.5] décane

dispiro [5.1.7.2] heptadécane

Les structures polyspiranniques sont dénommées d'après leurs constituants en indiquant entre parenthèses le numéro de l'atome de jonction dans chacun des constituants:

fluorène-spiro [9.1'] cyclopropane

Pour les structures hétérocycliques principales la nomenclature de l'IUPAC utilise les noms traditionnels (voir p. 618).

Comme nomenclature universelle des structures hétérocycliques on emploie la **nomenclature en « a »**.

D'après ce système le nom de tout composé hétérocyclique peut être formé à partir du nom du composé carbocyclique correspondant auquel on ajoute un préfixe désignant en abrégé l'hétéroatome:

O	oxa	P	phospha
S	thia	Si	sila
N	aza	B	bora

La lettre « a » s'élide devant les voyelles.

E x e m p l e s:

oxacycloheptane

2,7,9-triazaphénanthrène

Pour les hétérocycles monocycliques on utilise une nomenclature combinée selon laquelle les hétéroatomes sont désignés par des préfixes d'après la nomenclature en « a », tandis que la dimension du cycle et son degré de saturation sont indiqués par des suffixes. Les cycles à cinq chaînons sont désignés par le suffixe *ole*, les cycles à six chaînons par le suffixe *ine* (cas des composés azotés) ou par le suffixe *inne* (cas des composés non azotés). La saturation des cycles contenant l'azote est traduite par les suffixes *ine* et *idine*. La saturation des autres cycles est exprimée par le suffixe *anne*.

E x e m p l e s:

1,3-oxazole

oxaphosphole

1,3-oxazolidine

oxaphospholanne

1,4-phosphorazine

oxathiinne

perhydrophosphorazine

oxathianne

On dénomme souvent les structures hétérocycliques saturées en ajoutant au nom du composé non saturé les préfixes *dihydro*, *tétrahydro*, etc., jusqu'à *perhydro* qui traduit le plus haut taux d'hydrogénation.

On forme les noms des structures hétérocycliques condensées en s'inspirant des mêmes règles que pour les noms des structures carbocycliques condensées.

Les noms des différents composés hétérocycliques sont établis comme ceux des composés aromatiques. La numérotation des atomes dans les systèmes monocycliques commence à partir de l'hétéroatome, dans les systèmes condensés à partir de l'atome voisin de l'un des atomes de jonction, afin que l'hétéroatome soit affecté du numéro le plus bas.

Exemples:

1) IC, CI, HC, C—COOH, NH

acide 3,4-diiodopyrrole-carboxylique-2

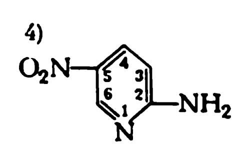
2) H_2C—CH_2, H_3C, H_3C, C, C, O, CH_3, CH_3

2,2,5,5 tétraméthyl-tétrahydrofuranne

3) COOH, N

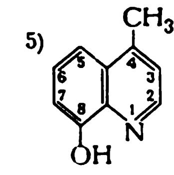
acide qüinoléine-carboxylique-5

4)



5-nitro-2-aminopyridine

5)



8-hidroxy-4-méthylquinoléine

Pour les composés à deux hétéroatomes on commence la numérotation à partir de l'hétéroatome de rang le plus élevé.

Au point de vue ordre de prédominance les hétéroatomes se classent comme suit: O, S, N. Ensuite viennent d'autres éléments par ordre alphabétique. La numérotation se fait par le plus court chemin de l'hétéroatome de rang le plus élevé à celui de rang le plus bas.

Exemple:

O—C—CH_3, H_3C—C, CH, N

2,5-diméthyloxazole

Les règles de nomenclature des composés contenant des groupes caractéristiques * ne sont pas encore universellement approuvées, mais il existe une tendance générale à développer ce domaine de nomenclature:

1) on établit un ordre de prédominance strict pour les groupes caractéristiques;

2) on choisit la chaîne principale de façon qu'elle comprenne le groupe caractéristique de rang le plus élevé ainsi que le nombre maximal des groupes caractéristiques de rangs suivants;

3) on ne désigne par des suffixes que les liaisons multiples ainsi que le groupe caractéristique de rang le plus élevé; tous les autres groupes sont désignés par des préfixes. Chaque groupe est affecté de deux désignations: pour les suffixes et pour les préfixes (p. 610).

---

* On entend par ce terme tous les substituants non carbonés: non fonctionnels et fonctionnels.

Désignations de quelques fonctions et groupes dans la nomenclature de l'I.U.P.A.C.

Fonction, groupe	Préfixe	Suffixe
[C]—OH	hydroxy- (oxy-)	-ol
[C]=O	oxo-	-one
[C](=O)H	oxo- (aldo-)	-al
—CHO	formyl-	-carboxaldéhyde
[C](=O)OH	—	(acide) -oïque, -dioïque -trioïque, etc.
—COOH	carboxy-	(acide) -carboxylique
RO—	alcoxy-	—
—SH	mercapto-	-thiol
[C](=S)H	thio-oxo ou thio-aldo	-thial
RS—	alcoylthio-	—
$—SO_3H$	sulfo-	(acide) -sulfonique
—COOR	alcoyloxycarbonyl-	-alcoylcarboxylate
—CN	cyano-	-carbonitrile
≡N	nitrilo-	-nitrile
$—NH_2$	amino-	-amine

4. PRINCIPES DE LA NOMENCLATURE SYSTÉMATIQUE

Seule une nomenclature systématique et logique pourrait servir aux chimistes de language universel.

Une nomenclature de ce genre devrait satisfaire à quatre conditions au moins:

1. Cette nomenclature doit dériver de règles simples permettant d'établir le nom systématique de chaque composé organique et à partir de ce nom sa formule. Il importe d'ailleurs que ce nom corresponde de façon univoque à la formule développée du composé. En d'autres mots, il faut qu'à chaque formule réponde un seul nom systématique et qu'à chaque nom se rapporte une formule unique.

2. Il est désirable que les noms systématiques des composés organiques reflètent la classification scientifique des composés, la classification fondée sur la théorie de la structure chimique.

3. Cette nomenclature doit être fondée sur des principes fondamentaux, aucune règle particulière ne devant être en contradiction avec des règles précédemment établies.

4. Les noms doivent être établis compte tenu des particularités linguistiques.

La nomenclature systématique doit reposer sur la classification universellement adoptée des composés organiques qui est amplement exposée dans l'ouvrage de Beilstein. Cette classification repose sur la constitution du squelette carboné ou du noyau hétérocyclique de la molécule.

Les composés hétérocycliques ainsi que composés à chaîne hétéroatomique qui contiennent un grand nombre d'atomes autres que le carbone, comme le silicium, le bore, etc., sont à considérer comme les dérivés de ces éléments.

C'est la nomenclature de Genève qui répond le mieux aux exigences imposées par la nomenclature systématique. Nous exposons ci-après les bases d'un système plus logique qui répond mieux aux besoins actuels. Ce système n'est pas officiellement adopté. Nous ne l'indiquons dans cet ouvrage que pour prouver qu'il est possible de créer et d'utiliser une nomenclature bien systématisée.

HYDROCARBURES

Les carbures saturés sont appelés essentiellement d'après les Règles de Genève. Une différence importante réside dans le choix de l'atome initial de numérotation et dans les noms des radicaux.

La numérotation des atomes de carbone dans la chaîne principale commence par l'extrémité dont le *substituant de rang supérieur* est le plus proche.

```
 6      5       4       3      2      1
CH3 — CH — CH2 — CH — CH2 — CH3        la numérotation est
       |              |                  définie par l'éthyle
      CH3            CH2 — CH3
```

Le radical lié à la chaîne principale est considéré et numéroté comme un hydrocarbure indépendant dans lequel le substituant prédominant serait la chaîne principale de l'hydrocarbure de base. Les numéros « autonomes » des atomes du radical sont placés en indice supérieur par rapport au numéro « fédéral », numéro de l'atome de la chaîne principale de l'hydrocarbure de base auquel le radical est attaché.

Exemple:

```
 1      2       3       4      5      6       7       8      9
CH3 — CH2 — CH2 — CH2 — CH — CH2 — CH2 — CH2 — CH3
                     5¹    |5²    5³     5⁴
                    CH3 — CH — CH — CH3
                                  |
                                 CH3
```

5(3-méthylbutyl-2) nonane

Les hydrocarbures non saturés sont dénommés comme les hydrocarbures saturés. Les positions des liaisons multiples sont désignées par des suffixes en bout du nom de base avec indication du nombre des liaisons et des numéros d'atomes.

Exemple:

```
                                  6¹
                             CH2 = CH
 1      2     3      4     5      |6      7       8      9
CH3 — C = CH — C — CH2 — CH — CH2 — CH2 — CH3
       |             ||
      CH3           CH — CH3
```

2-méthyl-4,6-diéthylnonatriène-2,4^0,6^1

Les noms des composés acycliques contenant des substituants caractéristiques (groupes fonctionnels et non fonctionnels) sont établis d'après les règles

générales avec addition de suffixes et de préfixes. Aucune modification de caractère fonctionnel du composé ne peut influer sur le mode de sélection de la chaîne principale et de l'ordre de numérotation déterminés par le squelette carboné.

Pour dénommer la *fonction carboxyle* on emploie le suffixe *acide*.

Exemples:

$$\overset{7}{CH_3}-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{6}{C}}-\overset{5}{CH_2}-\overset{\overset{CH=CH_2}{|}}{\overset{4}{C}H}-\overset{3}{CH_2}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{2}{C}H}-\overset{1}{CH_3}$$

2-méthyl-4-éthylheptène-4^1-one-6

$$HOO\overset{1}{C}-\overset{2}{CH_2}-\underset{\underset{\underset{3^1}{COOH}}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{\overset{3}{C}}}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{C}OOH$$

3-méthylpentanol-3-triacide-1,5,3^1

STRUCTURES CYCLIQUES

Dans les noms des composés cycliques on indique:

1. Le nombre d'atomes de la structure cyclique.
2. Le nombre de cycles (une structure compte autant de cycles qu'on peut rompre de liaisons sans démembrer entièrement la structure, c'est-à-dire sans séparer de fragments de la molécule).
3. L'ordre de jonction des atomes (en allant du numéro supérieur au numéro inférieur) et le caractère de leurs liaisons (les liaisons aromatiques étant désignées par le suffixe *arène*, les liaisons conjuguées étant dénommées par le suffixe *coène*).
4. Les hétéroatomes sont indiqués d'après la nomenclature en « a ».

L'essentiel du système consiste dans les règles de numérotation des atomes de structure cyclique.

Tous les atomes de la structure cyclique sont divisés en quatre classes:

Classe *a*: atomes ne formant pas jonction.

Classe *b*: atomes de jonction appartenant à deux noyaux adjacents.

Classe *c*: atomes de jonction appartenant à trois noyaux adjacents.

Classe *d*: atomes spiranniques appartenant à quatre noyaux adjacents.

Classes disposées par ordre de prédominance:

$$a > b > c > d$$

Exemple:

Une caractéristique importante d'une structure cyclique est son contour de base, la chaîne d'atomes fermée la plus longue contenant le nombre maximal d'atomes de rang supérieur (par ordre de préférence).

On commence la numérotation des atomes en partant du contour de base et de l'atome de rang supérieur (généralement *a*). On choisit le point de départ et le sens de numérotation de façon à numéroter à la suite le plus grand nombre d'atomes de classe supérieure (« principe alphabétique »). Au cas où plusieurs

variantes seraient possibles, on effectue la numérotation de façon que les atomes, dans l'ordre des numéros, forment « un vocable de rang supérieur par ordre alphabétique ».

Exemple:

Dans l'exemple considéré quatre sens de numérotation sont, à première vue, possibles où, chaque fois, on a 4 atomes consécutifs de la classe *a*. Toutefois l'un de ces sens est plus avantageux:

Atomes

Sens	1	2	3	4	5	6	7	8
I	a	a	a	a	b	b	. . .	. . .
II	a	a	a	a	b	a	b	b
III	a	a	a	a	b	a	b	a
IV	a	a	a	a	b	a	a	. . .
							. . .	. . .

Le sens II est plus avantageux que le sens I (6e atome *a*); le sens III est plus avantageux que le sens II (8e atome *a*); le sens IV est plus avantageux que tous les autres (atomes n° 6 et n° 7: deux *a* à la suite). Ainsi la structure doit être numérotée de la façon suivante:

Dans cette structure il y a 4 cycles formés par 18 atomes. Tous les atomes entrent dans le contour de base. Les atomes 18-5; 17-8; 15-10 sont réunis entre eux sans être affectés de numéros consécutifs.

Le nom systématique de la structure est:

tétracyclo [18-5; 17-18; 15-10] octadécane

Citons encore quelques exemples de numérotation et de noms de structures cycliques:

tricyclo [12.13 (8,4)] tridécane

Le contour de base contient 12 atomes; 13 (8,4) signifie que l'atome n° 13 est lié aux atomes n° 8 et n° 4.

tricyclo [8.×10(8,5); 9–4] décane

Le signe «×» devant l'atome n° 10 signifie que cet atome n'est pas lié à l'atome n° 9.

II. NOMS DES RADICAUX ET DES STRUCTURES CYCLIQUES LES PLUS COURANTS

RADICAUX MONOVALENTS DES HYDROCARBURES SATURÉS

CH_3-	méthyle
CH_3CH_2-	éthyle
$CH_3CH_2CH_2-$	propyle
$(CH_3)_2CH-$	isopropyle
$CH_3CH_2CH_2CH_2-$	butyle
$(CH_3)_2CH-CH_2-$	isobutyle
$CH_3CH_2CH(CH_3)-$	*secondo*butyle
$CH_3-C(CH_3)_2-$	*tertio*butyle
$CH_3(CH_2)_3CH_2-$	amyle
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-$	isoamyle
$CH_3CH_2-C(CH_3)_2-$	*tertio*-amyle
$CH_3(CH_2)_4CH_2-$	hexyle

RADICAUX DIVALENTS DES HYDROCARBURES SATURÉS

$CH_2<$	méthylène
$CH_3CH<$	éthylidène
$CH_3CH_2CH<$	propylidène
$(CH_3)_2C<$	isopropylidène
$-CH_2CH_2CH_2-$	triméthylène

RADICAUX DES HYDROCARBURES NON SATURÉS

$CH_2=CH-$	vinyle (éthényle)
$CH\equiv C-$	acétylényle (éthynyle)
$CH_3-CH=CH-$	propényle
$CH_3=CH-CH_2-$	allyle
$CH_2=C(CH_3)-$	isopropényle
$CH_2=C<$	vinylidène
$CH\equiv C-CH_2-$	propargyle
$CH_3-CH_2-CH=CH-$	butényle
$CH_3-CH=CH-CH_2-$	crotyle
$(CH_3)_2C=CH-$	isocrotyle
$-CH=CH-$	vinylène

RADICAUX DES HYDROCARBURES ALICYCLIQUES

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>CH-$$ cyclopentyle

$$CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!>CH-$$ cyclohexyle

RADICAUX DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

C_6H_5- phényle

$C_6H_4<$ phénylène (*o-*, *m-*, *p-*)

$C_6H_5-CH_2-$ benzyle

$C_6H_5-CH<$ benzylidène (benzal)

$CH_3-C_6H_4-$ tolyle (*o-*, *p* *m-*)

$CH_3-C_6H_3<$ toluylène

$C_{10}H_7-$ naphtyle (α- etβ-)

$C_6H_5-CH=CH-$ stiryle

RADICAUX ALCOOLIQUES

CH_3O-	méthoxy	C_3H_7O-	propoxy
C_2H_5O-	éthoxy	C_4H_9O-	butoxy

RADICAUX DES ACIDES

$HC\overset{O}{\lessdot}$ formyle

$CH_3-C\overset{O}{\lessdot}$ acétyle

$CH_3CH_2-C\overset{O}{\lessdot}$ propionyle

$CH_3CH_2CH_2-C\overset{O}{\lessdot}$ butyryle

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>CH-C\overset{O}{\lessdot}$ isobutyryle

$CH_3(CH_2)_3-C\overset{O}{\lessdot}$ valéryle

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>CH-CH_2-C\overset{O}{\lessdot}$ isovaléryle

$\overset{O}{\gtrdot}C-C\overset{O}{\lessdot}$ oxalyle

$\overset{O}{\gtrdot}C-CH_2-C\overset{O}{\lessdot}$ malonyle

$\overset{O}{\gtrdot}C-CH_2-CH_2-C\overset{O}{\lessdot}$ succinyle

$C_6H_5-C\overset{O}{\lessdot}$ benzoyle

$CH_3C_6H_4-C\overset{O}{\lessdot}$ toluyle (*o-*, *m-* ,*p-*)

$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO- \\ CO- \end{matrix}$ phtalyle

RADICAUX DES AMINOACIDES

$NH_2-CH_2-C(=O)-$ glycyle

$CH_3-CH(NH_2)-C(=O)-$ alanyle

$CH_2(OH)-CH(NH_2)-C(=O)-$ séryle

$(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-C(=O)-$ valyle

$(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-C(=O)-$ leucyle

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-C(=O)-$ isoleucyle

PRINCIPALES STRUCTURES CARBOXYLIQUES CONDENSÉES

pentalène (1, 2, 3, 4, 5, 6)

indène (1 CH_2, 2, 3, 4, 5, 6, 7)

naphtalène (1–8)

azulène (1–8)

acénaphtylène (1–8)

phénanthrène * (1–10)

anthracène * (1–10)

pyrène (1–10)

chrysène (1–12)

* Numérotation des atomes traditionnelle (en dérogation des règles).

fluorène

naphtacène

STRUCTURES HÉTÉROCYCLIQUES

thiophène

pyrimidine

furanne

indole

2*H*-pyranne

purine *

2*H*-chromène

quinoléine

pyrrole

carbazol

imidazole

acridine *

pyrazole

* Numérotation des atomes traditionnelle (en dérogation des règles).

pyridine

phénazine

pyrazine

RADICAUX DES COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

C_4H_3O—	furyle	(α) (β)
C_4H_3S —	thiényle	(α) (β)
C_4H_4N—	pyrryle	(N) (α) (β)
C_5H_5O—	furfuryle	— CH_2—
C_5H_4N—	pyridyle	(α) (β) (γ)
C_8H_6N—	indolyle	(N) (α) (β)

INDEX DES NOMS CITÉS

Abderhalden E. 366
Alder C. 509
Andrianov K. 120, 165
Arbouzov A. 123, 553
Avogadro A. 31

Bayer A. 192, 225, 515, 556, 558
Beilstein F. 115, 401, 590
Berthelot M. 89, 239, 404
Berzelius J. 15, 32, 274
Boutlérov A. 32, 36, 38, 67, 71, 115, 288
Bragg W. 150, 210
Brajnikova M. 560
Brodski A. 380
Büchner E. 140
Byzov B. 99

Cannizzaro S. 191, 436, 542
Carius U. 30
Chevreul M. 216, 239
Choryguine P. 50
Claisen L. 285
Couper A. 35
Crafts J. 403

Danilevski A. 365
Darwin Ch. 555
Davy H. 381
Dédoussenko N. 370
Démianov N. 208, 507
Diels O. 509
Domagk G. 476-477
Dumas J. 29, 55

Eltekov A. 89, 155
Emmanuel N. 215
Engelhardt A. 416, 542
Engler C. 65
Erlenmeyer R. 491
Ermolieva Z. 560

Faraday M. 19, 393-394
Favorski A. 88, 159, 199
Fischer E. 302, 366, 553
Fischer F. 68
Fittig R. 403
Fleming A. 559
Fokine S. 244
Frankland E. 114
Friedel C. 403
Friedlander P. 480, 558
Fritsche J. 556

Gaouzé G. 560
Garries C. 96
Gattermann L. 434
Gay-Lussac J. 376
Gerhardt C. 33, 56, 124, 572
Goldfarb I. 541
Gomberg M. 488
Goriaïnov V. 67, 77
Goustavson G. 395, 507
Gräbe C. 501
Grignard V. 104, 116

Hayworth W. 297
Herst G. 297
Heumann C. 556
Hofeditz 489
Hofmann A. 339
Hoffmeister K. 366

Ilinski M. 500
Iouriev Y. 539, 544

Kazanski B. 404, 507
Kealy T. 512
Kekule A. 35
Khotinski E. 545
Kjeldahl I. 30
Kirchhoff K. 15, 137, 309
Kishner N. 182, 507
Klabounovski E. 277
Knorr L. 561
Kögl F. 555
Kolli A. 293, 297
Kondakov I. 98
Kondratiev V. 490
Konovalov M. 55, 332-333, 507
Korchun M. 30
Kossel V. 60
Kotcherguine S. 208

Kotchechkov K. 471
Kourbatov A. 401
Koursanov A. 380
Koutchérov M. 88

Langmuir I. 152
Latchinov P. 416
Laurent A. 33
Lautz 490
Lavoisier A. 15
Lébédev S. 98
Le Bel A. 148
Letni A. 405
Lewis G. 4, 152
Liebermann C. 501
Liebig J. 268
Lioubavine N. 574
Lovitz T. 55, 215, 261

Maksorov B. 547
Mannich C. 513
Manasséina M. 139
Manasséine V. 559
Markovnikov V. 76
Mendéléev D. 64
Menchoutkine N. 236
Meyer V. 543
Miller O. 479
Mischler V. 461
Mitscherlich E. 274

Nametkine S. 518
Nazarov I. 199
Nentski M. 556
Nesméianov A. 471, 513
Norrish J. 490

Orékhov D. 571
Orlov E. 68
Ossokine M. 71

Paneth F. 489
Pasteur L. 139, 273
Patrikéev V. 277
Patterson A. 605
Perkin V. 452, 480
Pétrov G. 240
Pictet R. 571
Polotebnev N. 559
Posson 512
Préobrajenski N. 562
Prokhorov S. 479

Raney 238
Réformatsky S. 115
Reimer K. 449
Réoutov O. 471
Rice F. 490
Rodionov V. 436
Rozanov M. 298
Ruff 302
Ruzička L. 508

Sabatier P. 75
Sachs J. 555
Savitch V. 87
Scheele C. 274
Schmidt K. 291
Schorlemmer Ch. 17, 46
Schweitzer 322
Schwitzer R. 560
Sémionov N. 54, 490
Sheehan 560
Sivolobov 25
Skraup Z. 572
Smorgonski L. 541
Soxlet F. 24
Staudinger G. 97
Stépanov A. 28

Tchélintsev V. 546-547
Tchitchibabine A. 553, 569
Tchougaïev L. 117, 203
Teis R. 380
Térénine A. 490
Térentiev A. 277, 540, 546
Tichtchenko V. 184
Thiele 92-93, 230
Tiemann F. 449
Timiriazev K. 548, 555
Titov A. 340
Toptchiev A. 340
Treibs V. 65
Tropsch K. 68
Tsérévitinov F. 117
Tswet M. 548-549

Urey 234

Van't Hoff J. 145, 148
Vinogradov A. 380
Voskressenski A. 491
Vychnégradski A. 374, 571, 574

Wagner E. 79, 115
Walden P. 282

Waters W. 490
Wieland G. 530
Williamson A. 166
Willstätter R. 566
Windaus H. 530
Wislicenus I. 268
Witt O. 478
Wöhler F. 16
Wolf L. 182
Woodword R. 575
Wurtz A. 50, 160

Zaïtsev A. 115, 180
Zélinski N. 88, 172, 366, 404, 507
Zieber P. 560
Zinine N. 437, 454, 482

INDEX DES MATIÈRES

A

Acétaldéhyde (Aldéhyde acétique) 88, 176, 192, 215, 238
Acétals 183
Acétamide 213, 248
Acétanilide 455, 458
Acétate
  d'amyle 234
  d'éthyle 234
  d'isoamyle 238
  de polyvinyle 112, 156
  de propyle 234
  de vinyle 112
Acétates 215
  de cellulose 326
Acétobutyrate de cellulose 326-327
Acétoïne 437
Acétol 264
Acétone (Propanone-2) 135, 177, 197
Acétonitrile 205
Acétonylacétone (Hexanedione-2,5) 541
Acétophénone (Méthylphénylcétone) 437-438
Acétylacétate d'éthyle 284
Acétylacétone 201
Acétyle 250, 616
  chlorure 213, 246
Acétylène 89
Acétylényle 615
Acétylurée 384
Acétylures de cuivre et d'argent 89
Acide
  abiétique 525
  acétique 204, 206, 214
  acétique glacial 215
  acéto-acétique 212, 284
  acétyglycolique 265
  acrylique 155, 220, 231
  adipique 251, 514
  allocinnamique 452
  aminoacétique (Glycocolle, Glycine) 345, 348
  p-aminobenzènesulfonique (Acide sulfanilique) 457
  aminobutyrique 345
  α-aminocaproïque 355
  α-amino-β (indolyl-3)-propionique (Tryptophane) 555

Acide
  α-aminoisovalérique (Valine) 350, 353
  1-amino-8-naphtol-3,6-disulfonique (Acide H) 496
  aminophtalique 467
  α-aminopropionique (α-Alanine) 344
  p-aminosalicylique (P.A.S.) 468
  anthranilique (Acide *o*-aminobenzoïque) 467
  anthropodesoxycholique 532
  ascorbique *L* (Vitamine C) 312
  aspartique 351, 354
  azélaïque 232, 252
  barbiturique 384
  benzoïque 438
  o-benzoylbenzoïque 499
  β-bromobutyrique 261
  butanoïque (Acide butyrique) 208, 216
  butylsulfurique 80
  butyrique (Acide butanoïque) 208, 216
  caprique 208
  caproïque 208
  caprylique 208
  carbamique 382
  carbolique
    Voir *Phénol*
  chaulmoogrique 511
  chélidonique 564
  chlorobutyrique 260
  chlorocarbonique 380
  chloromalique 278
  cholanique 532
  cholique 532
  cinnamique 452
  citrique 279
  crotonique 222
  cyanacétique 254
  cyanique 377
  cyanurique 581
  désoxycholique 532
  désoxyribonucléique (ADN) 583
  α, ε-diaminocaproïque (Lysine) 351
  dibromostéarique 232
  2,4-dichlorophénoxyacétique 423
  m-digallique 450
    ester 450

Acide
diméthylaminoacétique 349
diméthylaminoazobenzènesulfonique 476
diméthylarsinique 123
dithiocarbonique (Acide xanthogénique) 386
élaïdique 225
éthanodieïque (Acide oxalique) 250, 253
éthylmalonique 251, 256
éthylsulfurique 166
formique 208, 213
fumarique 257
G (Acide 2-naphtol-6,8-disulfonique) 494
galactonique-*D* 311
galacturonique 329
gallique 449
géraniolique 196
gluconique-*D* 310
glutamique 351, 353, 354
glutarique 250, 353
glycérophosphorique 344
glycocholique 532
glycolique 262, 264
glyoxalique 254, 283
H (Acide 1-Amino-8-naphtol-3,6-disulfonique) 496
hippurique 348
hydnocarpique 511
hydrocinnamique (Acide β-phénylpropionique) 452
hydroxyacétique 262
α-hydroxyisobutyrique 263
hydroxypropionique (lactique) 220, 262
α-indolylacétique (Hétéroauxine) 555
β-iodopropionique 261
isobutyrique 206, 208
isocaproïque 353
isocrotonique 224
isocyanique 378
isophtalique 441
isopropylsulfurique 76
isothiocyanique 378
isovalérique 353
lactique (Acide hydroxypropionique) 220, 262
laurique 152, 208, 209
lévulique 283
linoléique 231
linolénique 231
lithocholique 532
maléique 257
malique 269

Acide
malonique 251, 254
mandélique 451
mannonique *D* 310
mannosaccharique *D* 310
margarique 208
mésotartrique 271, 273
mésoxalique 577
méthacrylique 221
méthylacétique (Acide propionique) 208, 216
méthylarsénique 123
2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique (2M-4C) 423
méthyléthylacétique 256
méthyléthylmalonique 255
méthylmalonique 251
β-méthylvalérique 353
mucique 311
myristique 208
naphtionique 495
2-naphtol-6,8-disulfonique (acide G) 494
2-naphtol-3,6-disulfonique (acide R) 493
nicotinique (Acide pyridinecarboxylique-3) 570
amide 571
œnanthylique 208
oléique 231
oxalique (éthanedioïque) 251, 253
palmitique 208, 217
pélargonique 208, 232
pentadécanoïque 208
phénoxyacétique 423
phénylacétique 451
β-phénylpropionique (Acide hydrocinnamique) 452
picolique 570
picrique (2,4,6-Trinitrophénol) 426
pimélique 252
polyacrylique 221
polygalacturonique 329
propanoïque 207, 216
propionique 208, 216
purpirique 577
pyridinecarboxylique-3 (Acide nicotinique) 570
pyridinesulfonique 569
pyromucique 542
α-pyrrolecarboxylique 546
α-pyrrolesulfonique 546
pyruvique 283
R (Acide 2-naphtol-3,6-disulfonique) 494
racémique 275
ribonucléique (ARN) 583

Acide
- saccharique *D* 310
- salicylique 447
- sébacique 252
- stéarique 208, 217
- subérique 252
- succinique 252, 257, 353
- sulfanilique (Acide *p*-Amiuobenzènesulfonique) 457
- *o*-sulfobenzoïque 440
- téréphtalique 441
- thiocyanique (sulfocyanhydrique ou rhodanique) 378
- *o*-toluique 472
- trichloracétique 260
- 2,4,5-trichlorophénoxyacétique (2,4,5-T) 423
- tridécanoïque 208
- undécanoïque 208
- urique 577
- valérique 206, 208
- vinylacétique 221
- xanthogénique (Dithiocarbonique) 387

Acides-alcools
- aliphatiques 462
- aromatique 418
- sulfoniques 171
- tartriques 270
- toluènesulfoniques 418

Acides alcoylsulfuriques 76
- aldéhydiques 283
- aminés 342
  - aliphatiques 344
  - aromatiques 466
- aminobenzoïques 466
- arsiniques 123
- benzènesulfoniques 418
- biliaires 532
- carboxyliques 184, 204
  - aromatiques 438
  - non saturés 220
  - saturés 204

Alcalicellulose 324

Alcaloïdes 537, 562, 571

Alcanes 58

Alcènes 73

Alcool
- absolu 141
- allylique 155
- benzylique 409, 433
- cinnamique 453
- éthylique 139, 140
- furylique 542
- « d'hydrolyse » 129
- isobutylique (2-Méthylpropanol-1) 128

Alcool
- isopropylique 126, 134
- méthylique (Méthanol) 136
- propylique 141
- rectifié 140
- salicylique (Saligénol) 449

Alcoolates 132

Alcools
- aldéhydiques 293
- amyliques 143
- aromatiques 433
- butyliques 131
- cétoniques 293
- propyliques 141

Alcoolyse 237

Alcoylchlorosilanes 118

Acides cétoniques 283
- chloracétiques 260, 261
- chloropronioniques 260
- choléiques 532
- cyclopropanecarboxyliques 517
- gras 244, 245
  - synthétiques 244, 245
- halogénés 260
- naphtalènesulfoniques 493
- naphténiques 510
- naphtolsulfoniques 493
- nucléiques 583
- oniques 303
- phosphiniques 121, 122
- phtaliques 441
- sulfoniques 171, 418
  - aromatiques 418
- tartriques 272

Acridine (Dibenzopyridine) 576

Acroléine (Propénal) 195

α-Acrose (Fructose racémique) 301

Activité optique 143

Acyle 250

Adénine (6-Aminopurine) 579

Agents de blanchiment optiques 582

Aglycone 312

Alanyle 617

α-Alanine (Acide α-aminopropionique) 349

Albumines 362

Alcoyles
- halogénures 101-106
- radicaux 125, 616

Alcoylphénols 428

Aldéhydammoniacs 179

Aldéhyde
- acétique (Acétaldéhyde) 176, 192, 215
- benzoïque 433
- butyrique 176

Aldéhyde
cinnamique 453
crotonique 187
formique (Formaldéhyde) 176
glycérique 264, 306
glycolique 264
isobutyrique 176
lévulinique 96
nonylique 176
propionique 176
salicylique 449
valérique 176
Aldéhydes 135
Aldohexoses 294, 297
Aldolisation 187
Aldols 187
Aldopentoses 294, 307
Aldoses 294
épimères 305
Alizarone 500
Allantoïne 578
Alloxane 577
Allyle 73
bromure 109
chlorure 109
iodure 109
Amides d'acides 248
Amides de l'acide carbonique 382
Amidol (2,2-Diaminophénol) 464
Amidon 15, 320
Amidopyrine 560
Amines
aliphatiques 336
aromatiques 454
Aminoacides
Voir *Acides aminés*
Aminoalcools 342
Aminoazobenzène 474
2-Amino-6-hydroxypurine (Guanine) 579
Aminophénols 463
Aminoplastes 388
6-Aminopurine (Adénine) 579
α-Aminopyridine 569
α-Amino-β-thioacide (Pénicillamine, Diméthylcystéine) 560
Aminolyse 237
Amphi-naphtoquinone 496
Amygdaline 433
Amylacétate 234
Amyle 615
bromure 105
chlorure 105
iodure 105
Amyloïde 323
Amylopectine 320
Amylose 320
Anabasine 572
Analyse
chromatographique 549
élémentaire 29
qualitative 26
quantitative 29
Androstérone 534
Anesthésine 467
Angles de valence 153, 225
Anhydride
acétique 248
benzoïque 439
maléique 258
phtalique 442
succinique 257
Anhydrides d'acides 247
Anide (Nylon) 369
Anilides 455
Aniline 454
Anionites 465
Anisol 432
Anthocyanidols 567
Anthocyanosides 566
Anthracène 498
Anthrahydroquinone 500
Anthraquinone 499, 500
Antibiotiques 560
Antidétonants 81
Antigels 159
Antioxydants 428
Antipodes optiques
(Inverses optiques) 149
Antipyrine 560
Arabanes 329
Arabinose 329
Arginase 386
Arginine 354, 385
Aromatisation du pétrole 405
Arrhénal 123
Arsines 123
Arylalcoylsulfonates 219
Aryle 401
Asparagine 351
Asphaltes 69
Aspirine 448
Atébrine (Quinacrine) 575
Auxines 510
Auxochromes 479
Azobenzène 472
Azoles 558
Azote 29
détection 27
Azoxybenzène 473
Azulène 617

B

Bases ammonium 336
Baumes 452
Benzalacétone 436
1,2-Benzanthracène 505
Benzène 393
dérivés halogénés 407
structure 396
Benzèneazotoluène 472
Benzidine 482
Benzile (Dibenzoyle) 437
bromure 409
chlorure 409
Benzoate de méthyle 439
Benzoate de phényle 439
Benzoïne 437
Benzophénone (Diphénylcétone) 437
1,2-Benzopyrène 505
Benzopyrone (Chromone) 565
o-Benzoquinone 430
Benzotrichlorure 409
Benzoyle 439
chlorure 439
hydroperoxyde 435
α-Benzoylpyrrole 546
Benzyle 437
Benzylidène 616
chlorure 409
Bétaïne 349
Biguanide (Paludrine) 576
Bioses 294
Bitumes 64
Biuret 384
Bleu de cuve 503
Bleu de Prusse 27
Bornéol 526
Brai 66
Bromobenzène 407
Bromocyclopentane 510
α-Bromonaphtalène 493
m-Bromonitrobenzène 412
Bromure
d'allyle 109
d'amyle 105
de benzyle 409
de butyle 105
d'éthyle 105
de méthyle 105
de méthylène 106
de propyle 105
Butadiène (Divinyle) 92, 98
Butane 45, 49, 52
Butène (Butylène) 72, 74
Butényle 615
Butoxy 616
n-Butylamine 336
n-tertio-Butylpyrocatéchol 428
Butyrate d'éthyle 238
γ-Butyrolactone (Acide hydroxybutyrique, γ-lactone) 262, 266
Butyle
bromure 105
iodure 105
Butyryle 250

C

Cacodylate de sodium 123
Cadavérine (Pentaméthylènediamine) 341, 352
Caféine (Théine, 1,3,7-Triméthylxanthine) 579
Calciférol (Vitamine D_2) 531
Camphane 523
Camphre 525
Caoutchouc 94
butyle 87
naturel 94
synthétique 98, 199, 221
ε-Caprolactame 514
Carane 523
Carbazol 618
Carbinol
Voir *Alcool méthylique*
Carbone asymétrique 145, 149, 150
Carbonisation 355
Carbophos 122
Carboxylase 284
Carboxyle 204
Carboxyméthylcellulose 327
Carotène 527
Caroténoïdes 527
Caséine 364
Catalyse 16, 137
Cationites 466
Cellobiose 318
Cellophane 328
Cellosolves 160
Celluloïd 326
Cellulose 322
Céphalines 344
Cérésine 69
Cétène 200
Cétohexoses 563
Cétone de *Mischler* 460
Cétones 135, 173
aromatiques 437
Cétoses 294
Charges 111
Chimie organique 15-20
Chloracétophénone 438

Chloral (2,2,2-Trichloréthanal) 194
Chlorine 112
Chlorobenzène 409, 410
2-Chlorobutadiène-1,3 (Chloroprène) 99
Chloroforme 54, 107
2-Chlorofuranne 541
Chloronaphtalènes 495
Chlorophylle 547, 548
Chloropicrine 427
Chloroprène (2-Chlorobutadiène-1,3) 99
Chloropropylène 109
Chlorovinyldichlorarsine (Lewisite) 91
Chlorure
  d'acétyle 213, 246
  d'acide carbonique 380
  d'allyle 109
  d'amyle 105
  de benzoyle 439
  de benzyle 408, 409
  de benzylidène 409
  de butyle 105
  de delphinidol 567
  d'éthyle 105
  d'éthylidène 107
  de méthyle 105
  de méthylène 54, 106
  de propyle 105
  de vinyle 108, 109, 112
  de vinylidène 112
Chlorures d'alcoyles 104
Cholamine (Ethanolamine) 342
Cholestérol 530
Choline 342-343
Chromone (Benzopyrone) 565
Chromophores 478
Chromoprotéides 364
Chrysène 505
Chrysine (Dihydroxyflavone) 566
Chrysoïdine (2,4-Diaminobenzène) 474
Cire minérale (Ozocérite) 69
Cires 239
Citral 196
Classification des composés organiques 40
« Clés » stéréochimiques 355
Coefficient de polymérisation 85, 97
Coke de pétrole 66
Collagènes 363
Colle carbinol 199
Collodion 326
Colloxyline 326
Colophane 525
Colorants 477, 480, 485
  acides 502
Colorants
  anthraquinoniques 502
  artificiels 480
  azoïques 474
  classification 480
  de cuve 503
  directs 479
  indigo 556
  mordants 479
  naturels 480
  nomenclature 481
  polycycliques 503
  de la série du naphtalène 497
  de la série du triphénylméthane 485
  au soufre 481
  substantifs 481
Composés
  acycliques 40
    nomenclature 595
  alicycliques 506
  aliphatiques 40
  aromatiques 19
    non benzoïdes 513
    polycycliques 482
  carbocycliques 393
    nomenclature 601
  chélatés 202
  cyanés 372
  disulfitiques 178
  hétérocycliques 535
  ioniques 60
  organoaluminiques 117
  organoarséniés 120
  organomagnésiens 117
  organomercuriques 471
  organophosphorés 120
  organosiliciques 118
  organozinciques 116
  oxonium 167
Condensation
  aldolique 187
  crotonique 187
Coniine 571
Contact de Pétrov 240
Copulation azoïque 475
Cortisone 534
Craquage du pétrole 66
Créatine 386
Créatinine 386
Crésols 422
Cristallisation 24
Cristallose 441
Cristaux énantiomorphes 145
Crotyle 615
Cumène (Isopropylbenzène) 422

Cyanamide 377
calcique 377
Cyanidol 567
Cyanogène 376
Cyclisation catalytique 406
Cyclobutane (Tétraméthylène) 506
Cycloheptane (Heptaméthylène) 506
Cyclohexane (Hexaméthylène) 506, 509, 514
Cyclohexanol 514
Cyclohexyle 616
Cyclooctane 509
Cycloparaffines (Naphtènes) 506
stéréo-isomérie 516
Cyclopentadiène 511
Cyclopentadienyles des métaux 512
Cyclopentane (Pentaméthylène) 509
Cyclopentanehydrophénanthrène 531
Cyclopentanone 508
Cyclopentène 510
Cyclopeptides 366
Cyclopentyle 616
Cyclopropane (Triméthylène) 509
Cymène (*p*-Méthylisopropylbenzène) 40
Cystéine 352
Cystine 354

D

Dacron (Lavsan, Tergal, Térylène) 443
DDT (*p,p'*-Dichlorodiphényltrichlorométhylméthane) 410
Décaline 498
Décane 52
Dédoublement des racémiques 274
Défoliants 377
Delphinidol 567
Densité relative 25
Depsides 450
Dérivés
aminoazoïques 474
azoïques 472
diazoïques 469
hydroxyazoïques 474
isonitrés 332
Désherbants 423
Déshydratation 134
Déshydrocyclisation 406
Déshydrogénation 135
catalytique 406
Désoxyribose 583
Détersifs 217
Détonation 80
Dextrines 321
Diacétone-alcool 188
Diacétyle 201
Diacides carboxyliques 250
Dialcools 157
Dialdéhydes 200
Diamines 461
Diaminoazobenzène 474
2,4-Diaminoazobenzène (Chrysoïdine) 474
2,2-Diaminophénol (Amidol) 464
Diastase 321
Diastéréo-isomères 278
Diazohydrate 470
Diazonium 469
Diazotates 470
Dibenzalacétone 436
Dibenzopyridine (Acridine) 576
Dibenzoyle (Benzile) 437
Dibrométhane 70
Dibromobenzène 400
Dibromobutènes 93
1,2-Dibromopropane 75
Dibutylphtalate 442
Dicétones 200
Dicétopipérazines 347
Dichloréthane 107
Dichloréthylènes 225
Dichlorodiéthylsulfure
(Ypérite, Gaz moutarde) 172
Dichlorodiméthylsilane 115
p,p'-Dichlorodiphényltrichlorométhylméthane (DDT) 410
Dichloropropane 106
Dicyanogène 376
Diéthylamine 334
Diéthylcétone 177
Difluorodichlorométhane 108
Dihydroquinoléine 573
Dihydroxyazobenzène 474
m-Dihydroxybenzène (Résorcinol) 427
o-Dihydroxybenzène (Pyrocatéchol) 427
p-Dihydroxybenzène (Hydroquinone) 427, 432
Dihydroxyflavone (Chrysine) 566
Diisobutylamine 336
Diisobutylcétone 177
Diisopropylcétone 186
Dimère 79
Diméthylamine 334, 336
Diméthylaminoazobenzène 475
Diméthylaniline 460
Diméthylarsine 123
Diméthylbutadiène-1,3 92
Diméthylcétone 177
Diméthylcystéine (Acide α-amino-β thioisovalérique, Pénicillamine) 580
Diméthyléthylène 72

Diméthyléthynylcarbinol 199
Diméthylfulvène 512
Diméthylglyoxime 201
Diméthylphtalate 442
2,2-Diméthylpropanol-1 144
Diméthyltéréphtalate 443
2,4-diméthyl-6-*tertio*butylphénol 428
Diméthylolurée 389
Diméthylvinylcarbinol 199
Diméthylvinyléthynylcarbinol 199
3,7-Diméthylxanthine (Théobromine) 579
Dinitrobenzène 411
2,4-Dinitrotoluène 416
Dioctylphtalate 442
Dioxanne 159
Dipentène 523
Diphénylaniline 459
Diphénylcétone (Benzophénone) 437
Diphényle 482
Diphénylméthane 483
Diphosgène 381
Dipropylamine 336
Dipropylcétone 177
Disaccharides 315
Disacryle 196
Disilane 118
Dissociation
  acide 289
  cétonique 288
  des graisses 240
Distillation 20
Divinyle (Butadiène) 92, 98
Dodécane 595
Dulcitol 311
Dynamites 164

E

Ebonite 95
Eicosane 52
Elastine 363
Emétique 272
Enant 369
Enols 202
Enzymes (Ferments) 137, 140
  arginase 386
  carboxylase 284
  diastase 321
  émulsine 312
  lipase 240
  maltase 312
  ptyaline 321
  uréase 384
  zymase 140
Eosine 447
Epimères 305
Ergostérol 531
Erythritol 161
Essence de térébenthine 525
Essences 65
Ester
  acéto-acétique 284
    synthèses 288
  benzoylméthylique 439
  butyryléthylique 233
  formyléthylique 238
  malonique 255
Estérification 133, 234
Esters
  alcoylsiliciques 165
  carboniques 382
  orthosiliciques 165
Ethane 45, 46, 50
  structure électronique 154
Ethanol
  Voir *Alcool éthylique*
Ethanolamine (Cholamine) 342
Ethène 72
Ether
  absolu 168
  aromatique 432
  diphénylique 432
  éthylique 166, 168
  méthylphénylique 432
  de pétrole 65
  sulfurique 268
Ethers 162, 166
Ethers mixtes 166
Ethoxy 616
Ethylamine 334, 336
Ethylbenzène 401
Ethyle 615
  bromure 105
  iodure 105
Ethylène 74, 84
  oxyde 160
Ethylènechlorhydrine 159
Ethylènediamine 340
Ethylèneglycol 70, 159
Ethyléthylène (Butène-1) 72, 74
Ethylidène 106, 615
Ethylmercaptan 170
Ethynyle 199, 615
Exaltation 94
Extraction 23

F

Fermentation
  acétique 214
  acétonobutylique 314
  alcoolique 313

Fermentation
    butyrique 314
    citrique 314
    lactique 314
Ferments 137, 140
Ferrocène 512
Fibres synthétiques 368
Fibrine 362
Fibroïne 363
Filtration 24
Flavone (2-Phénylchromone) 566
Flottation 387
Fluoroplastes 113
Formaldéhyde (Aldéhyde formique) 17
Formaline 192
Formamide 248
Formiates 213
Formules de projection 279
Formules des composés organiques, établissement 15, 17, 20
Formyle 250
Fréons 108
Fructose 301, 311
Fuchsine 487, 488
Fulvènes 512
Furanne 539, 540
Furanidine 541, 543
Furfural 308

G

Gaïacol (ou Gayacol) 428
Galactanes 329
Galactose *D* 311
Gaz
    de cokerie 404
    moutarde (Ypérite, Dichlordiéthylsulfure) 172
    naturel 68
Gazoline 65
Gélatine 363
Géraniol 196
Globine 365, 547
Globulines 362
Glucose 291
    forme *D* 309
Glucoprotéides 365
Glucosides
    Voir *Osides*
Glutamine 351, 353
Glycérides 240
Glycérol 160
Glycérose 306
Glycine (Glycocolle, Acide aminoacétique) 348, 354
Glycocolle (Glycine, Acide aminoacétique) 348, 354
Glycogène 321
Glycolates 159
Glycols 158
Glycyle 617
Glyoxal 200
Glyptals (Résines glycéro-phtaliques) 444
Gomme arabique 329
Gommes 329
Goudron de houille 404, 491
Graisses 239
Gramicidine S 560
Groupe
    aminé 334
    carbonyle 173
    iminé 334
    quinonique 429
Groupes fonctionnels 18
Guanidine 385
Guanine (2-Amino-6-hydroxypurine) 57
Gulose *D* 311

H

Halogénation 75, 87, 395
Halogénures d'acides 213, 245
Halogénures d'alcoyle 101-106
Hématine 365
Hémicelluloses 328
Hémine 365, 547
Hémochromogène 365
Hémoglobine 360, 364
Heptacontane 45, 52
Heptadécane 595
Heptaméthylène (Cycloheptane) 506
Heptane 52, 595
Heptanetrione 564
Heptoses 294
Herbicides 423
Hétéroauxine (Acide α-indolylacétique) 555
Hétérosides 312
Hexachlorane (Hexachlorocyclohexane) 410
Hexachlorobenzène 409
Hexachlorocyclohexane (Hexachlorane) 410
Hexacontane 52, 595
Hexadécane 52, 595
Hexadiènes 94
Hexaméthylène (Cyclohexane) 506, 509, 514
Hexane 52
Hexanedione-2,5 (Acétonylacétone) 541

Hexaméthylènediamine 341
Hexaphényléthane 489
Hexitol 161
Hexogène 190
Hexoses 294, 309
Hexyle 615
Histones 362
Homologie 45
Hormones 469, 533
corticoïdes 534
Houille
distillation sèche 404
Huiles
d'anthracène 405
empyreumatique 140
légères 405
lourdes (créosotiques) 405
lubrifiantes 66
de moutarde 379
moyennes (phénoliques) 405
aux silicones 119
solaires 66
de vaseline 66
végétales 241
Hydratation des oléfines 76
Hydrate de chloral 194
Hydrazines 472
Hydrazobenzène 473
Hydrazones 181, 191
Hydrocarbures
acétyléniques 88
aromatiques 19, 393
arylaliphatiques 402
benzéniques 401
cancérogènes 505
cycliques 506
non saturés 69
polyméthyléniques 506
saturés 45
— dérivés halogénés 101
— — — isomérie 101
— — — préparation 102
— — — propriétés 103
Hydrocellulose 324
Hydrocortisone 534
Hydrogénation 75, 395
des graisses 243
de la houille 67
Hydrogène
dosage 29
nuage électronique 154
Hydrolyse 133, 236
Hydroperoxydes 168-169
Hydroquinone (*p*-Dihydroxybenzène) 427, 432
Hydroxyazobenzène 474
Hydroxycellulose 324
Hydroxyle glucosidique 295
Hydroxypyridines 570
Hydroxyquinoléine (oxine) 574
Hypoxanthine 578

I

Idose *D* 311
Imidazole 559, 576
Imide maléique 545
Imides d'acides 440
Iminocétone 304
Indanthrènes 503
Indène 617
Indice d'iode 243
Indice d'octane 407
Indice de réfraction 81, 82
Indigo 556, 557
Indole 553
Indoxyle 557
Initiateurs de polymérisation 169
Inositols 518
Insecticides 122, 216, 410
Insuline 366
Inuline 321
Iodal 195
Iodobenzène 409
Iodoforme 107
Iodol (Tétraïodopyrrole) 545
p-Iodotoluène 471
Iodure
d'allyle 109
d'amyle 105
de butyle 105
d'éthyle 101, 105
d'éthylezinc 116
d'isopropyle 101
de méthyle 101, 105
de méthylène 106, 107
de méthylezinc 115
de propyle 105
de propylemagnésium 115
de tétraméthylammonium 339
Iodures d'alcoyles 105
Ionites 464
Ionone 197
Isatine 557
Isoamylamine 336
Isoamyle 615
Isobutane 49, 52
Isobutylamine 336
Isobutyle 615
Isobutylène (2-Méthylpropène) 72, 74, 86

Isobutylèneglycol (2-Méthylpropane-diol-1,2) 158
Isobutyryle 616
Isocrotyle 615
Isoleucine 350, 353
Isoleucyle 617
Isomérie 18
de rotation 223
cis-trans 222
Isonitriles 374
Isooctane (2,2,4-Triméthylpentane) 80
Isopentane 48, 49
Isoprène 92
Isopropényle 615
Isopropylamine 336
Isopropylbenzène (Cumène) 422
Isopropyle 615
iodure 101
Isopropyléthylène 72
Isostructure 49
Isovaléryle 616

J

Jaune d'aniline 474

K

Kapron (Perlon) 369, 514
Kératine 363
Kérosène 65

L

Lactames 348
Lactides 265
Lactones 266
Lactose (Sucre de lait) 316, 317
Latex 94
Lavsan (Dacron, Tergal, Térylène) 443
Lécithines 343
Lessive disulfitique 323
Leucine 350, 353
Leucobases de colorants 486
Leucoindigo 558
Leucyle 617
Lewisite (Chlorovinyldichlorarsine) 91
Liaisons
par coordinence 347
covalente 60
doubles 70
— conjuguées 92
— exaltation 94
— incrément 84
— structure électronique 226
Liaisons
hétéropolaire 60
homéopolaire 60
ionique 60
peptidiques 366
semipolaires 331
Lignine 329
Limonène 522
Lipase 240
Liqueur
de Fehling 272
Lutéoline 566
Lycopène 527
Lysine (Acide α,ε-diaminocaproïque) 350
Lysol 423

M

Malonyle 616
Maltose 316, 317
Mannitol *D* 310
Mannose *D* 310
Margarine 244
Masse moléculaire
définition 31
Matières protéiques 360
Mazout 65
Mélamine 377
Mélanges racémiques 149, 273
Mélasse 319
Menthane 520
Menthol 520
Menthone 521
Mercaptans (Thioalcools) 170
Mercaptides 170
Mercérisation 324
Méta-isomères 400
Métaldéhyde 194
Méthane 46, 50, 52
structure électronique 154
Méthanol (Alcool méthylique) 136
Méthémoglobine 365
Méthoxy 616
4-Méthoxy-2,6-diméthylpyridine 565
Méthylamine 334, 336
Méthylarsine 123
2-Méthylbutadiène-1,3 (Isoprène) 92
Méthylbutanols 144
2-Méthylbutène-1 74
Méthylbutylcétone 177
Méthylcétol (α-Méthylindole) 55
Méthylcholanthrène 533
Méthyle
bromure 105
iodure 105

Méthylène
    bromure 106
    iodure 106, 107
Méthyléthylcétone 177
Méthyléthylène 72
Méthylglucoside 295
Méthylglyoxal 284
α-Méthylindole (Méthylcétol) 553
β-Méthylindole (Scatol) 553
p-Méthylisopropylbenzène (Cymène) 401
Méthylmercaptan 171
Méthylorange 474
Méthylphénylcétone (Acétophénone) 437-438
2-Méthylpropanediol-1,2 (Isobutylèneglycol) 158
2-Méthylpropanol-1 (Alcool isobutylique) 128, 129
2-Méthylpropène (Isobutylène) 72, 74, 86
Méthylpropylcétone 177
2-Méthylpyridine (α-Picoline) 570
Métol 464
« Mipora » 390
Mischler
    cétone de 460
Moments dipolaires 61
Monoacides carboxyliques 204
Monoalcools 124
Monosaccharides 293
Monosilane 118
Mordants 479
Mucilages 329
Murexide 577
Mutarotation 299

N

Naphtalène 491
    structure 496
Naphtènes
    Voir *Cycloparaffines*
Naphtols 493-495
Naphtoquinones 496
Naphtylamines 494
Naphtyle 616
Neurine 344
Nicotine 571
Nitranilines 458
Nitrate d'éthyle 162
Nitrates de cellulose 325
Nitration 325
Nitrile acrylique 221
Nitriles 373
Nitrite d'éthyle 162
p-Nitroacétanilide 458
Nitrobenzène 410, 416, 417
Nitrodérivés 330
    de la série aromatique 410
    de la série grasse 330
Nitroglycérine 164
Nitroglycols 165
Nitrolaques 326
Nitron 221
α-Nitronaphtalène 494
Nitroparaffines 331
Nitrophénols 471
Nitrosamines 337
Nitrosobenzène 473
p-Nitrosodiméthylaniline 460
Nitrotoluènes 416
Nitrourée 384
Noir d'aniline 456
Nomenclature 591-614
Nonadécane 595
Nonane 595
Novocaïne 468
Novolaques 424
Nucléoprotéides 364, 583
Nylon (Anide) 369

O

Octadécane 595
Octaméthyle 123
Octane 52
Œstrone 533
Oléfines 68
Organogènes 26
Orlon 221
Ornithine 351
Ortho-isomères 400
Osazones 303
Oses (glucosides) 301, 303
Osides 312
Osones 306
Osséine 363
Oxalyle 616
Oxaphospholanne 608
Oxaphosphole 608
Oxathianne 608
Oxathiinne 608
Oxazole 608
Oxazolidine 608
Oximes 181
Oxyde d'éthylène 160
Oxyhémoglobine 364
Ozocérite (Cire minérale) 69
Ozonides 77, 96
Ozonisation 78

P

Paludrine (Biguanide) 576
Paraaminophénol 464
Paraffine 66
Paraffines 45
Paraformaldéhyde 192
Parafuchsine 487
Para-isomères 400
Paraldéhyde 193
Pararosaniline (Triaminotriphénylcarbinol) 486
Parfums 197
P.A.S. (Acide *n*-aminosalicylique) 468
Pectines 329
Pélargonidol 567
Pénicillamine (Diméthylcystéine, Acide α-amino-β-thioisovalérique 560
Pénicilline 559
Pentacontane 595
Pentadécane 52
Pentahydroxyflavone (Quercétine) 566
Pentalène 617
Pentaméthylène (Cyclopentane) 509
Pentaméthylènediamine (Cadavérine) 341, 352
Pentane 52
Pentanols 144
Pentène-1 (Propyléthylène) 74
Pentitol 161
Pentosanes 308
Pentoses 294, 307
Perfluoréthane 108
Perfluorohexadécane 108
Perfluorométhane 108
Perlon (Kapron) 369
Peroxydes organiques 168
Pétrole 64
    aromatisation 406
Phénanthrène 504
Phénol (Acide carbonique) 420
Phénolates 420
Phénolphtaléine 445
Phénols 420
    diphénols 427
    triphénols 430
Phénoplastes 426
Phénylalanine 468
Phénylbenzoate 439
2-Phénylchromone (Flavone) 563
Phényldiazonium 469
Phényle 401, 616
Phénylène 401, 616
Phénylènediamines 461
Phénylhydrazine 472
Phénylhydrazones 182
Phénylhydroxylamine 464, 473
1-Phényl-3-méthylpyrazolone 561
Phénylnitrométhane 333
Phénylosazones 303
Phloroglycinol (1,3,5-Trihydroxybenzène) 431, 432
Phosgène 381
Phosphines 121
Phosphoprotéides 363
Phtaléines 445
Phtalimide 442
Phtalyle 616
Phytine 518
α-Picoline (2-Méthylpyridine) 570
Picrates 427
Pilocarpine 562
Pinane 523
α-Pinène 524
Pipéridine 571
Plasmocide 575
Plastifiants 111
Plastiques 110
Plexiglas 222
Plomb tétraéthyle 116
Polarimètre 146
Polyacrylates 233
Polycondensation 110
Polyéthylène 85
Polyisobutylène 87
Polymère 79
Polymérisation 79, 85, 93, 110, 403
Polyméthacrylate de méthyle 233
Polynucléotides 583
Polypeptides 366
Polysaccharides non saccharoïdes 315
Polysaccharides saccharoïdes 315
Posysiloxanes (Silicones) 118
Polystyrène 453
Polytétrafluoréthylène 113
Poudre sans fumée 326
Pourpre antique 558
Prednisolone 534
Prednisone 534
Procédé Ruff 302
Processus catalytiques 16
Progestérone 533
Prolamines 363
Proline 547
Prontosil (Streptocide)
    blanc 477
    rouge 476
Propane 45, 46, 49
Propanediol-1,3 158
Propanone-2
    Voir *Acétone*

Propénal (Acroléine) 195
Propène 72, 74
Propionyle 616
Protoxy 616
n-Propylamine 336
Propyle 615
  bromure 105
  iodure 105
Propylène 73, 74
Propylèneglycol 158
Protamines 359, 363
Protéides 365
Protéines 365
Pseudoacides 333
Pseudobases 486
Ptomaïnes 341
Ptyaline 321
Purine 618
Putrescine (Tétraméthylènediamine) 341
Pyranne 563
Pyranoses 563
Pyrazine 618
Pyrazole 559
Pyrazolone 560
Pyrène 505
Pyridine 568
  sulfotrioxyde 569
Pyridones 570
Pyridyle 619
Pyrimidine 576
Pyrocatéchol (*o*-Dihydroxybenzène) 427
Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzène) 431
Pyrolyse 405
γ-Pyrone 563
Pyroxyline 325
α-Pyrrolaldéhyde 546
Pyrrole 544
Pyrrolidine (Tétrahydropyrrole) 547
Pyrroline 547

Q

Quercétine 566
Quinoléine 572
Quinones 429

R

Radicaux 488
  hydrocarbures 603
  libres 53,488
Rayonne (Soie artificielle) 328
Réactif de Grignard 104
Réactions
  d'autoxydation 435

Réactions
  de biuret 360
  de bromation 212
  de *Cannizzaro* 436
  de *Cannizzaro-Tichtchenko* 542
  en chaîne 53
  de copulation azoïque 475
  de déshydrogénation 406
  d'estérification 133
  de *Goustavson* 507
  d'halogénation 53
  d'*Hoffmann* 339
  d'hydrogénation 75
  d'hydrolyse 133
  d'isomérisation 101
  de *Iouriev* 539
  de *Kishner* 182
  de *Konovalov* 332
  de *Koutchérov* 88
  à la murexide 577
  de nitration 55
  d'*Orlov* 68
  d'oxydation 183
  d'ozonisation 77
  de *Perkin* 452
  de polycondensation 110
  de polymérisation 110
  radicalaires 53
  de réduction 238
  de *Reimer* et *Tiemann* 449
  de *Sabatier* 75
  de saponification 236
  de substitution 57
  de sulfochloration 55
  de sulfonation 418
  de *Tchitchibabine* 569
  de *Tchougaïev* 203
  de *Tichtchenko* 184
  de *Vychnégradski* 571
  de *Wagner* 79
  de *Williamson* 166
  de *Wurtz* 50
  xanthoprotéique 360
  de *Zaïtsev* 180
Réfraction 81
  atomique 83, 84
Règle
  d'*Eltékov* 155
  de *Markovnikov* 76
  des octets 61
  de *Thiele* 92
Répulsifs 440
Résines 95
  alkydes 161
  glycérophtaliques (glyptals) 444

Résines
phénol-formol 424
perchlorovinyliques 112
polyamides 368
polychlorovinyliques 112
polyesters 238
Résitol 425
Résol 425
Résorcinol (m-Dihydroxybenzène) 427
Révélateurs 463, 464
Ribose 307
Rosaniline 486
Rotation spécifique 147
Rouge Congo 483
Rouge para 498

S

Saccharates 319
Saccharine 440
Saccharose 316, 318
Salicine 449
Saligénol (Alcool salicylique) 449
Salol 448
Saponification
des graisses 240
des esters 236
Sarcosine 349
Savon 217
naphta 510
vert 217
Savonnerie 241
Savons 217
Scatol (α-Méthylindole) 553
Scléroprotéines 363
Sel de Seignette 272
Sels de pyroxonium 565
Semicarbazide 384-385
Semicarbazones 385
Série isologique 69
Sérine 352, 354
Séryle 617
Siccatifs 243
Silanes 118
Silanols 118
Silicochloroforme 118
Silicones (Polysiloxanes) 118
Sinigrine 379
Soie à l'acétate 328
Soie à la viscose 327
Soie artificielle (Rayonne) 328
Soie cuproammoniacale 328
Solidol 220
Sorbitol *D* 161
Soufre 27
dosage 30
Spermaceti 239
Spermine 341
Stabilisants 111
Stéarine 217
Stéréo-isomérie 150
Stéroïdes 532
Stérols 530
Streptocide (Prontosil) 476, 477
Structure électronique
du benzène 398
des composés organiques 60
de la double liaison (liaison π) 226
des liaisons conjuguées 229
des liaisons simples (liaisons σ) 152
Styrène 453
Styryle 616
Substituants 411
non fonctionnels 412
Succinyle 616
Sulfamides 477
Sulfate
de diméthyle 162
de méthyle 162
de *p*-méthylaminophénol (Métol) 464
Sulfates
d'alcoyle 219
Sulfathiazole 559
Sulfidine 570
Sulfochloration 171
Sulfochlorures 171
Sulfonates
d'alcoyle 219
Sulfonation 418
Sulfure
de diméthyle 171
Sulfures (Thioéthers) 171
Synthèse
asymétrique 276
de *Gatterman* 434
diénique 509
à l'aide de l'ester malonique 255
de *Fittig* 403
de *Friedel-Crafts* 403
de *Skraup* 572
de *Williamson* 166
Wurtz 50
Synthine (Essence synthétique) 68

T

Tabun 122
Tannin 450
Tartrates 272
Taurine 352, 353

Tautomérie 287
Teflon 113
Teinture
à la cuve 503
glaciale (à froid) 498
Télomérisation 86
Téréphtalate de polyéthylène 443
Tergal (Dacron, Lavsan, Térylène) 443
Terpènes 519
Terpenthine 525
Terpine 521
α-Terpinéol 522
Terpinolène 522
*n-Tertio*butylcatéchol 428
Térylène (Dacron, Lavsan) 443
Testostérone 534
1,2,3,4-Tétrabromobutane 93
1,1,2,2-Tétrabrométhane (Tétrabromure d'acétylène) 88
Tétrachloréthane 91
Tétracontane 595
Tétradécane 595
Tétrafluoroéthylène 113
Tétrahydropyranne 563
Tétrahydropyrrole (Pyrrolidine) 547
Tétraïodopyrrole (Iodol) 545
Tétraline 498
Tétraméthylène (Cyclobutane) 506
Tétraméthylènediamine (Putrescine) 341
Tétraméthylméthane 52
Tétraphénylméthane 485
Tétroses 294
Tétryle 461
Théine
Voir *Caféine*
Théobromine (3,7-Diméthylxanthine) 579
Théorie
de *Boutlérov* 36
chromophorique de *Witt* 478
de la formation du pétrole 64
de *Kossel* 60
de *Lewis-Langmuir* 152
des radicaux 32
stéréochimique 147
de la structure chimique 32
des tensions 225
de *Thiele* 92
des types 32
unitaire 33
Thiazole 559
Thioalcools (Mercaptans) 170
Thioéthers (Sulfures) 171
Thiofène 539
Thiocol 428
Thiourée 386, 388
Thyroxine 468
Tol
Voir *Trinitrotoluène*
Toluène 401
Toluidines 454, 463
Toluylène 616
Tolyle 401
Transposition benzidinique 483
Triacontane 595
Triaminotriphénylcarbinol (Pararosaniline) 486
2,4,6-Tribromaniline 456
Tribromobenzène 400
Tribromophénol 421
2,2,2-Trichloréthanal (Chloral) 194
1,2-Trichloréthylène 91
Trichlorosilane 118
Tridécane 595
Triéthylaluminium 117
Triéthylamine 334
Triéthylcellulose 327
1,2,3-Trihydroxybenzène (Pyrogallol) 430, 432
1,2,4-Trihydroxybenzène (Hydroxyhydroquinone) 430
1,3,5-Trihydroxybenzène (Phloroglucinol) 430
Triméthylamine 334, 336
Triméthylcarbinol 126
Triméthylène (Cyclopropane) 509
Triméthylèneglycol 158
2,2,4-Triméthylpentane (Isooctane) 80, 417
1,3,7-Triméthylxanthine 579
2,4,6-Trinitrophénol (Acide picrique) 426
2,4,6-Trinitrotoluène (Tol, Trotyle) 417
Trioléine 240
Trioses 294, 306
Triphénylamine 459
Triphénylcarbinol 484
Triphénylchlorométhane 484
Triphénylméthane 484, 485
Triphénylméthyle 489
Tripropylamine 336
Trisilane 118
Tristéarine 240
Trotyle
Voir *Trinitrotoluène*
Tryptophane [Acide α-amino-β(indolyl-3)propionique] 555

U

Undécane 595
Uracyle 584
Uréase 384
Urée 383
Uréthannes 383
Urotropine 191

V

Valences partielles 92
Valéryle 616
Valine (Acide α-aminoisovalérique) 350, 353
Valyle 617
Vaseline 66
Verre organique 222
Vert malachite 488
Vinylacétate 112
Vinylacétylène 89
Vinyle 108, 109
    bromure 76
    chlorure 108, 109, 112
Vinylène 615
Vinylidène 615
    chlorure 122
    fluorure 113
Vinyplaste 112
Violet cristallisé 488
Viscose 327
Vitamines
    A 529
    C 312
    D_2 (calciférol) 531
    PP 571
Vitelline 364
Vulcanisation 95
    mécanisme 98
    à froid 95

X

Xanthates (Xanthogénates) 328
Xanthine 578
Xanthophylle 527
Xylènes 401
Xylose D 307
Xylyle 401

Y

Ypérite (Gaz moutarde, Dichlorodiéthylsulfure) 172

Z

Zymase 140